

Energieabhängigkeit
strahlungsloser Zerfallsprozesse
eines kleineren Moleküls
am Beispiel von Propinal (HCCCHO)

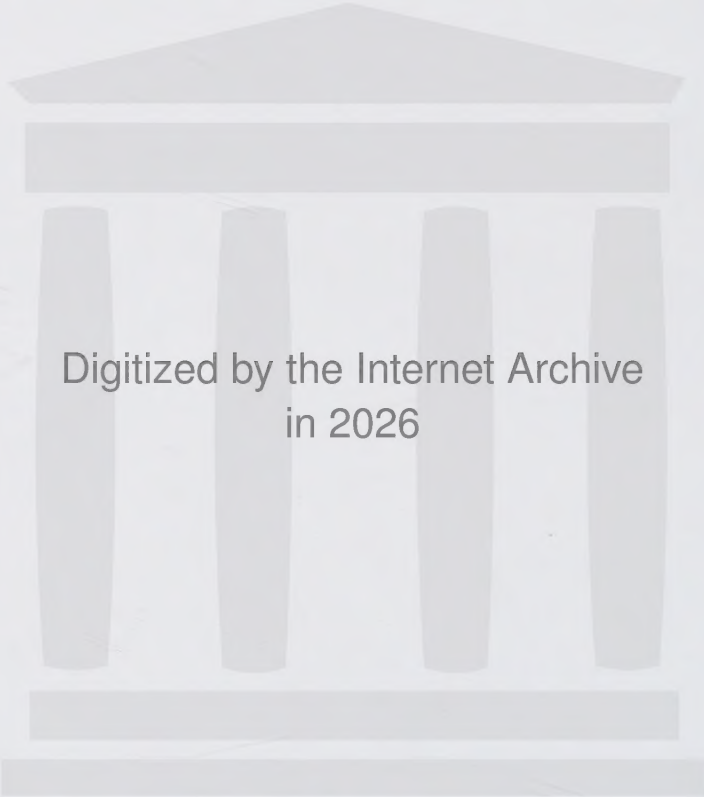
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Joachim Opitz
aus Deutschland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber

Zürich 1982

difo-druck bamberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Energieabhängigkeit
strahlungsloser Zerfallsprozesse
eines kleineren Moleküls
am Beispiel von Propinal (HCCCHO)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Joachim Opitz
aus Deutschland

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber

Zürich 1982

difo-druck bamberg

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	8
A. EINLEITUNG	10
B. EXPERIMENTELLER TEIL	26
B.1. Substanzen	26
B.2. Apparate	28
B.2.1. Vakuumpumpstand und Druckmessung	28
B.2.2. Laser zur UV- und IR-Anregung	28
B.2.3. Gaschromatograph und Massenspektrometer	30
B.2.4. Spektrophotometer	31
B.3. Versuchsanordnungen	32
B.3.1. Aufbau zur Messung des Triplettzerfalls bei stationärer Anregung	32
B.3.2. Meßanordnung für spektroskopische und kinetische Untersuchungen bei Doppel- anregung mit UV- und IR-Lasern	34
B.3.3. Meßanordnung zur Bestimmung der Photo- chemiequantenausbeuten	38
B.3.3.1. Photochemie bei stationärer Bestrahlung	38
B.3.3.2. Bestimmung der Monochromatorauflösung der Bestrahlungsapparatur	41
B.3.3.3. Photochemie bei UV-Laserbestrahlung	41
B.3.3.4. Photochemie bei kombinierter UV- und IR-Laseranregung	42



B.4.	Methoden	44
B.4.1.	Abfüllen und Mischen der Gasproben	44
B.4.2.	Bestimmung der Absorptionsquerschnitte	45
B.4.2.1.	IR-Absorptionsquerschnitte bei Laseranregung	45
B.4.2.2.	UV-Absorptionsquerschnitte bei Laseranregung	48
B.4.2.3.	UV-Absorptionsquerschnitte bei stationärer Anregung	49
B.4.3.	Bestimmung von absoluten Lichtintensitäten	51
B.4.3.1.	Kaliumferrioxalat und Diäthylketon als Aktinometer bei der stationären Bestrahlung	51
B.4.3.2.	Energiedetektoren bei gepulster Anregung mit Lasern	53
B.4.4.	Berechnung von absorbierten Energien	54
B.4.4.1.	Absorbierte Energie bei stationärer Bestrahlung	54
B.4.4.2.	Absorbierte Energien bei UV-Laseranregung	56
B.4.4.3.	Absorbierte Energien bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern	57
B.4.5.	Analytik	58
B.4.5.1.	Massenspektroskopischer Nachweis	59
B.4.5.2.	CO-Nachweis	59
B.4.5.3.	Nachweis für Acetylen und Propinal	63
B.4.5.3.1.	IR-Analytik	63
B.4.5.3.2.	Gaschromatographische Analyse	64
B.4.6.	Berechnung von Photochemiequantenausbeuten	67
B.4.7.	Bestimmung von Intersystem Crossing-Quantenausbeuten $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ bei Propinal	67

C.	RESULTATE	72
C.1	Absorptionsspektrum von Propinal	72
C.2.	Tripletterfall bei thermischer Heizung	72
C.3.	Tripletterfall bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern	78
C.3.1.	Spektral aufgelöste Messungen	78
C.3.1.1.	Emissionsspektren	78
C.3.1.2.	Kinetik	82
C.3.2.	Spektral integrierte Messungen	82
C.3.2.1.	Kinetik und Zerfallsanalyse	82
C.3.2.2.	Emissionsausbeuten	89
C.3.2.3.	Kinetik und Emissionsamplitude bei der Pulsfolge IR vor UV	90
C.4.	Photochemiequantenausbeuten	93
C.4.1.	Quantenausbeuten bei stationärer Bestrahlung	93
C.4.2.	Quantenausbeuten bei UV-Laserbestrahlung	97
C.4.3.	Quantenausbeuten bei kombinierter Anregung mit UV- und IR-Lasern	98
C.5.	Anregungsspektrum der Energieübertragung auf Biacetyl und Intersystem Crossing- Quantenausbeuten ($S_1 \rightarrow T_1$) von Propinal	103

D.	DISKUSSION	105
D.1.	Tripletterfall bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern	105
D.1.1.	Anregungsprozeß	105
D.1.2.	Berechnung der Temperaturen T_{VV} und T_{VRT}	108
D.1.3.	Kinetik-Modell zum IR-gestörten Tripletterfall	112
D.1.3.1.	Ableitung der Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rate k_p	114
D.1.3.2.	Ableitung der Temperaturabhängigkeit der nichtstrahlenden Rate k_{nr}	115
D.1.3.3.	Emissionsausbeute bei IR-Heizung des Triplets	121
D.1.3.4.	Abschätzung für k_{VRT}	122
D.1.4.	Interpretation der Ergebnisse bei vertauschter Pulsfolge, IR- vor UV-Laser	124
D.2.	Photochemie bei UV-Anregung	129
D.2.1.	Photochemie vom energetischen Standpunkt	131
D.2.2.	Photochemie mit Licht der Wellenlänge 382 - 343.5 nm	134
D.2.3.	Modell für den photochemischen Zerfall nach Anregung bei 382.2 nm	138
D.2.3.1.	Ableitung der Quantenausbeuten $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ und $\Phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$	139
D.2.3.2.	Berechnung der Raten $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ und $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$	142
D.2.3.3.	Anwendung des Modells auf die Photochemie von Propinal α -D	144
D.2.3.4.	Equilibrierungsraten im Energiebereich I	146
D.2.3.5.	Abschätzung der photochemischen Zersetzungsrate k_{PC}	149
D.2.4.	Photochemie bei Anregung im Energiebereich II	153

D.3.	Photochemie bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern	156
D.4.	Photochemischer Reaktionsmechanismus mit Quantenausbeuten $\Phi_{PC} > 1$	160
D.5.	Zusammenfassung der Modellvorschläge zur Erklärung der Photochemie im Anregungs- bereich $\lambda = 382 - 308 \text{ nm}$	163
D.5.1.	Modell IIa. Photochemie im Anregungsbe- reich $382 - 308 \text{ nm}$ mit einer photoche- mischen Reaktion bei $\lambda < 343.5 \text{ nm}$ aus dem Grundzustand S_0	164
D.5.2.	Photochemische Reaktion bei $\lambda < 343.5$ nm aus den S_1 - und T_1 -Zuständen	165
E.	ANHANG	168
F.	DANK	174
G.	LITERATURVERZEICHNIS	175

An dieser Stelle sei vermerkt, daß das Teilprojekt über den Triplettzerfall von Propinal bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern unter leitender Mitarbeit von Dr. Herbert Stafast entstanden ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die kombinierte Einphotonen-UV- und Multiphotonen-IR-Anregung von Propinal (HCCCHO) und Propinal α -D (HCCCD O). Untersucht wurde das Emissionsverhalten der durch die UV-Anregung via Intersystem Crossing ($S_1 \xrightarrow{h\nu} T_1$) erzeugten Triplettmoleküle nach Einwirkung von intensiver IR-Strahlung. Die experimentellen Befunde im Vergleich zur Phosphoreszenz nach einfacher UV-Anregung waren eine Ausweitung des Emissionsspektrums in den kurzwelligen Bereich und bei spektral integrierter Messung eine erhöhte Emissionsintensität gefolgt von einer Beschleunigung des Zerfalls. Alle drei Phänomene nahmen mit dem IR-Laserenergiefluss zu. Bei intensiver IR-Bestrahlung traten zunehmend Abweichungen von einer einfachen exponentiellen Zerfallskinetik auf und die Zerfallskurven bestanden dann aus zwei überlagerten exponentiellen Zerfällen. Die beiden zugehörigen Zerfallskonstanten wurden zwei verschiedenen Relaxationszuständen der angeregten Moleküle zugeordnet:

- 1) Die absorbierte IR-Laserenergie ist nur auf die Schwingungsfreiheitsgrade aller Moleküle im bestrahlten Volumen verteilt.
- 2) Die absorbierte IR-Laserenergie ist auf alle Freiheitsgrade der Moleküle im bestrahlten Volumen verteilt (Schwingung, Rotation und Translation).

Durch Absorptionsmessungen konnte die mittlere absorbierte IR-Laserenergie pro Molekül bestimmt und aus den bekannten Molekülschwingungsfrequenzen nach den Methoden der statistischen Mechanik die zugehörige Schwingungstemperatur der

angeregten Moleküle in beiden Relaxationszuständen berechnet werden. Die nachfolgende Datenanalyse ergab eine experimentelle Zunahme der strahlungslosen Zerfallskonstanten mit der Schwingungstemperatur sowie eine vergleichsweise kleine Zunahme der strahlenden Zerfallskonstanten, die aus der Zunahme der spektral integrierten Emissionsintensität mit zunehmender IR-Laserintensität bestimmt wurde. Aus dem Emissionsspektrum der IR-laserangeregten Tripletmoleküle ging hervor, dass inverses Intersystem Crossing ($T_1 \xrightarrow{h\nu} S_1$) keine dominante Rolle spielt.

Im zweiten Teil werden die Messungen der Quantenausbeuten der photochemischen Zersetzung von Propinal zu CO und Acetylen im Druckbereich von 0.25 torr bis 1.0 torr beschrieben. Die Anregung erfolgte im Bereich 382.2 nm bis 308 nm (entsprechend einer Ueberschussenergie von 0 - 6300 cm^{-1} im Singlettzustand S_1) bei Propinal sowie bei 381.5 nm und 308 nm bei Propinal α -D.

Innerhalb des Messfehlers waren die Quantenausbeuten und das Druckverhalten von 382.2 nm bis 343.5 nm identisch. Bei Anregung mit $\lambda < 343.5$ nm stiegen die Quantenausbeuten auf Werte $\phi_{PC} > 1$. Für die Resultate bis zu einer Anregung mit $\lambda \geq 343.5$ nm wird ein Modell vorgeschlagen, das eine unimolekulare konzertierte Reaktion aus schwingungsangeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand S_0 beinhaltet.

Zur photochemischen Zersetzung mit Quantenausbeuten $\phi_{PC} > 1$ wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der aber derzeit nicht anhand experimenteller Erkenntnisse geprüft werden kann. Mit den bekannten Gesamt-Zerfallsraten der S_1 - und T_1 -Zustände werden druckunabhängige und druckabhängige Raten für Internal Conversion, $k_{IC} (S_1 \rightarrow S_0)$, und Intersystem Crossing, $k_{ISC} (S_1 \rightarrow T_1)$, abgeleitet sowie Grenzen für die photochemische Zerfallskonstante k_{PC} abgeschätzt.

EINLEITUNG

Durch die Absorption eines UV-Photons geht ein Molekül in einen angeregten Zustand über. Die darauffolgende Desaktivierung kann auf zwei prinzipiellen Wegen erfolgen: Zum einen ist eine strahlende Desaktivierung durch Ausstrahlen eines Photons möglich, zum andern können nicht-strahlende Prozesse auftreten. Der strahlende Zerfall wird gewöhnlich als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnet, wenn der emittierende elektronische Zustand ein Singlett- oder ein Tripletzustand ist. Auch die strahlungslosen Zerfälle unter Beteiligung verschiedener elektronischer Zustände eines Moleküls werden in zwei Kategorien unterteilt: Übergänge zwischen Zuständen derselben Spinmultiplizität werden als Interne Konversion, Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität als Interkombination bezeichnet. Für beide Prozesse ist die anglo-amerikanische Bezeichnung Internal Conversion bzw. Intersystem Crossing verbreitet. Diese strahlungslosen Übergänge sind weitgehend isoenergetische Übergänge, die in der Regel von einem elektronischen Zustand zu angeregten Schwingungsniveaus eines tieferliegenden elektronischen Zustands ablaufen.

Maßgebend für die Effizienz eines derartigen Übergangs ist die Kopplung V zwischen beiden Zuständen und die Dichte ρ der Schwingungszustände des Endzustands. Ein Übergang mit $\rho \cdot V \gg 1$ gilt als statistisch, während er bei $\rho \cdot V \ll 1$ in den resonanten Fall eingeordnet wird. Im statistischen Fall ist ein Übergang ohne Stoßinduktion möglich, während im resonanten Fall ein Übergang nur durch eine zufällige Resonanz zwischen Ausgangs- und Endzustand stattfindet,

oder aber durch Stöße induziert werden muß (1,2). Da eine Verknüpfung zwischen der Zahl der Atome eines Moleküls und der Zustandsdichte der Schwingungen besteht, werden resonante und statistische Übergänge auch mit den Begriffen " small molecule limit " und " large molecule limit " umschrieben. Ein Übergang mit $\rho \cdot V \approx 1$ wird als intermediäre Kopplung bezeichnet. Die Einteilung in " kleine, mittlere und große " Moleküle bezieht sich hingegen auf die Molekülgröße und nicht auf die Klassifizierung der strahlungslosen Übergänge.

Moleküle mit ca. 3 - 6 Atomen werden dem Bereich der mittleren Moleküle zugeordnet; die entsprechenden strahlungslosen Übergänge können aber trotzdem dem resonanten oder statistischen Fall zuzuordnen sein.

Auch innerhalb eines elektronischen Zustands sind strahlungslose Prozesse möglich. Da die Moleküle bei einer Anregung oberhalb des schwingungslosen 0-0-Niveaus des jeweiligen elektronischen Zustands mit einer bestimmten Überschußenergie versehen werden, kann diese Energie in unterschiedlicher Weise auf die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade verteilt sein. Im Bereich hoher Überschußenergien mit hohen Dichten der Schwingungszustände wird angenommen, daß die Überschußenergie durch eine intramolekulare Vibrations-Vibrationsrelaxation sehr schnell auf alle zur Verfügung stehenden Schwingungsfreiheitsgrade verteilt wird, so daß eine statistische Verteilung eintritt. Diese Relaxation kann durch Stöße unterstützt werden. Der Stoßprozeß kann aber auch eine Energieumverteilung zwischen den Stoßpartnern bewirken. Diese intermolekulare Relaxation tritt vor allem bei Reaktionen in Lösungen, Matrizen und in der Gasphase bei hohen Drucken auf und führt zu einer raschen Abgabe der Überschußenergie. Die intermolekulare VV-Relaxation ist die Ursache für eine Angleichung der Vibrations- und Rotations/

Translationstemperaturen der angeregten Moleküle an die sie umgebenden Badmoleküle. Eine Boltzmann-Verteilung der Energie innerhalb der Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade ist der Ausgangspunkt der statistischen Theorien der unimolekularen Zerfälle (3).

Die Richtung der strahlungslosen Zerfälle ist im Regelfall durch die höhere Zustandsdichte auf seiten der Endzustände vorgegeben. Eine mögliche Reversibilität dieser Reaktion kann durch eine konkurrenzfähige Abfuhr der Energie der Endzustände unterbunden werden.

Die Entwicklung von intensitätsstarken UV-Lasern eröffnete Möglichkeiten, Moleküle bei geringem Druck schmalbandig anzuregen. Damit war es möglich, Zerfallsreaktionen unter Druckbedingungen zu messen, denen nicht zwangsläufig eine intermolekulare Stoßdesaktivierung (Badequilibrierung) vorausging. Die kurze Pulsdauer der Lichtquelle erlaubte es zudem, Zerfallsreaktionen bis in den ns- und ps-Bereich zu messen (4). Damit konnte die Abhängigkeit der Zerfallsraten von der Überschußenergie bestimmt werden, es war aber auch gleichzeitig die experimentelle Grundlage für eine Überprüfung der Reversibilität strahlungsloser Zerfallsprozesse geschaffen.

Van der Werf et al. fanden bei Anregung von Biacetyl bei einem Druck von 1 mtorr (5) bis zu 0.05 mtorr (6) multiexponentielle S_1 -Zerfälle. Sie erklärten diesen Zerfall mit einem Modell, das einen reversiblen Übergang $S_1 \rightleftharpoons T_1$ vorsah. Eine langsame Fluoreszenz, zusätzlich zur normalen Fluoreszenz, war in diesem Modell durch die Rate der S_1 -Population aus dem T_1 -Zustand $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ verursacht. Die irreversible Energiedissipation erfolgte durch Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) und durch die strahlende Desaktivierung.

Im Gegensatz dazu steht die Interpretation des Triplettzerfalls von Yardley et al. (7,8). Moss und Yardley (7) unter-

suchten die Überschußenergieabhängigkeit des Triplettzerfalls von Biacetyl bei einem Druck von ca. 1 torr. Sie fanden einen exponentiellen Anstieg der nichtstrahlenden Rate k_{nr} mit der Überschußenergie und interpretierten diese Rate als $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$. Obwohl diese Druckbedingungen mit den Experimenten von van der Werf et al. (5,6) nicht vergleichbar waren, konnten Moss und Yardley die Energieabhängigkeit der 'langsamen' Fluoreszenzrate (5) in ihre Energieabhängigkeit der Rate $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ einordnen. Frühere Ergebnisse des Fluoreszenzzerfalls von Biacetyl im Druckbereich $p > 0.2$ torr erbrachten keinen Nachweis für eine Reversibilität des Intersystem Crossings ($S_1 \rightarrow T_1$).

Berichte über das Auffinden von Oszillationen zwischen S_1 - und T_1 -Zuständen (sogenannte quantum beats) auch bei polyatomaren Molekülen (wie schon vorher bei Atomen) haben die Diskussion über die Reversibilität strahlungsloser Prozesse wieder belebt (9).

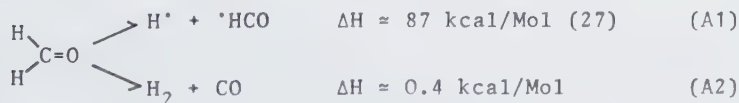
Eine grundsätzliche Einschränkung der Möglichkeit zur Präparierung von Molekülen mit vibratorischer Überschußenergie ist bei der UV-Anregung durch die Franck-Condon-Faktoren gegeben. Die Entstehung von hochschwingungsangeregten Molekülen ist daher meist ein Prozeß, der vom Molekül selbst gesteuert wird, indem es elektronische Energie in Schwingungsenergie umwandelt. Erst durch die Entwicklung leistungsstarker IR-Laser war es möglich, hochschwingungsangeregte Moleküle auf einem anderen Weg zu erzeugen, indem die Vibrationsenergie durch die Absorption von IR-Photonen direkt in das Molekül gepumpt werden konnte. Die experimentellen Untersuchungen des IR-Laserabsorptionsverhaltens von polyatomaren Molekülen mit vier und mehr Atomen haben gezeigt, daß die Absorption von mehreren IR-Photonen pro Molekül möglich ist. Diese Multiphotonenanregung kann durch Superanregung oder Treanorpumpen erfolgen. Superanregung ist ein Prozeß der Absorption mehrerer Photonen unter stoßfreien Bedingungen. Theoretische Modelle für diesen Prozeß wurden vorgestellt (10,11). Unter Stoßbedingungen kann Treanorpumpen ablaufen (12). Die Bildung von hochschwingungsangeregten

Molekülen geschieht hierbei durch Stöße von schwingungsangeregten Molekülen, so daß nur die Besetzung der unteren Schwingungsniveaus der Moleküle durch Absorption von IR-Photonen erfolgt. Großes Interesse wurde dem photochemischen Zerfall nach Multiphotonenanregung entgegengebracht, als sich zeigte, daß eine intermolekulare Selektionierung der photochemischen Reaktion möglich war (13,14). Substanzen unterschiedlicher IR-Absorption in Gasgemischen konnten damit durch die schmalbandige Laserlichtquelle selektiv angeregt und zur Reaktion gebracht werden. Eine intramolekulare Selektivität der photochemischen Zerfallsreaktion, die eine Steuerungsmöglichkeit zwischen verschiedenen Reaktionsmechanismen bei Anregung einer Molekülart durch die Wahl der Anregungsbedingungen bedeuten würde, konnte bisher noch nicht beobachtet werden (18a) oder ist zumindest umstritten (18b). Die Moleküle scheinen stets den niederenergetischsten Reaktionskanal zu bevorzugen. Offensichtlich läuft die intramolekulare Energieverteilung bei diesen hohen Schwingungsenergien schneller ab als der photochemische Zerfall. Im Bereich geringer Schwingungsenergien wurde dagegen gefunden, daß die Energieverteilung innerhalb der Schwingungsfreiheitsgrade mehrere μs in Anspruch nehmen kann (15,16,17). Unter Einwirkung eines intensiven IR-Laserpulses konnten Moleküle Schwingungsenergien aufnehmen, die ausreichten, um das energetische Niveau von höheren elektronischen Zuständen zu erreichen. Dadurch war wiederum die Möglichkeit der inversen elektronischen Relaxation (IER) gegeben. Erstmals beschrieben Karny et al. (19) am Beispiel Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) eine Lumineszenz nach Anregung mit einem intensiven IR-Laserpuls. Aufgrund der Ähnlichkeit der IR-induzierten Lumineszenz mit der Fluoreszenz schlugen die Autoren einen elektronisch angeregten Zustand als Ursprung dieser Emission vor, aber auch der Beitrag des Photoproduktes CrO_2 wurde nicht ausgeschlossen. Nitzan und Jortner (20) und Burak et al. (21) veröffentlichten einen Mechanismus für eine inverse elektro-

nische Relaxation. In einer späteren Veröffentlichung wurde der Anteil emittierender Photoprodukte an der IR-induzierten Lumineszenz von CrO_2Cl_2 untersucht (22), aber die Möglichkeit eines IER-Prozesses konnte nicht ausgeschlossen werden. Burak et al. (21,23) interpretierten den Triplettzerfall von Biacetyl nach Multiphotonenanregung als inverse elektronische Relaxation unter Beteiligung des S_1 -Zustands. Die Schwingungsanregung der Triplettmoleküle erfolgte durch Stöße mit den IR-angeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand S_0 (21) oder durch direkte Absorption der Triplettmoleküle (23). Die Beteiligung des S_1 -Zustands am Triplettzerfall folgerten die Autoren aus der Beobachtung, daß bei einer Wellenlänge, deren Energie für Fluoreszenz typisch ist, eine IR-induzierte Emission auftrat. Zur selben Zeit untersuchten wir den Triplettzerfall von Propinal unter Einwirkung eines IR-Laserpulses (68,69). Die Resultate und Interpretationen dieser Experimente sind ein Teil dieser Dissertation.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten über strahlungslose Desaktivierung ist bisher vergleichsweise wenig über die strahlungslose photochemische Zersetzung von mittleren Aldehyd- und Ketoverbindungen bekannt.

Die meisten Untersuchungen zur Photochemie mittlerer Moleküle mit einer Carbonylgruppe in der Gasphase sind bisher an Formaldehyd, H_2CO , dem einfachsten Aldehyd, durchgeführt worden (2,24,25). Der photochemische Zerfall dieses Moleküls führt zu molekularen und radikalischen Produkten (26).

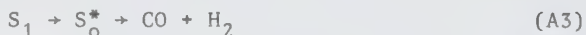


Die molekularen Produkte dominieren bei Anregung nahe der O-O-Bande der Fluoreszenz (28188 cm^{-1}), während bei einer Überschußenergie von ca. 7500 cm^{-1} im S_1 -Zustand die photochemische Reaktion zu 80 % radikalischen Ursprungs ist (26).

Yeung und Moore (28) beschrieben die Photolyse eines 1:1-Gemisches von H_2CO und D_2CO mit einem Totaldruck von 3 torr bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 3472 \text{ \AA}$. Die Extinktionskoeffizienten von H_2CO und D_2CO betrugen $\epsilon = 0.2$ bzw. $\epsilon = 1.0 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$. Die Photoprodukte verhielten sich wie:

$$\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2 : \text{CO} = 0.5 : 0.2 : 3.3 : 3.9$$

Der Vergleich des Absorptionsverhältnisses von H_2CO und D_2CO mit dem Produktverhältnis von H_2 und D_2 zeigte, daß die absorbierte Energie trotz Stöße während der Zerfallszeit weitgehend auf den angeregten Isotopen verblieb. Das Auftreten des gemischten Isotops HD war ein Zeichen für einen Anteil von bimolekularen und/oder radikalischen Mechanismen auch bei dieser Anregungswellenlänge. Für den niederenergetischen Reaktionsprozeß (A2) schlugen Yeung und Moore eine Reaktion aus hochschwingungsangeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand S_0 und einen Reaktionsweg:



vor. Miller und Lee (29) fanden molekulare Photoprodukte von Formaldehyd nach Anregung des Triplettts durch Energieübertragung von Triplett-Benzol, so daß ein zu (A3) alternativer Reaktionsweg möglich wäre, wenn nach der UV-Anregung des S_1 -Zustands ein Intersystem Crossing-Prozeß ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$) abläuft:



Ein weiterer Beitrag in Richtung der Klärung des photoreaktiven Zustands waren die Untersuchungen von Houston und Moore (30) über das zeitliche Verhalten des Photoprodukts CO nach Anregung von H_2CO und D_2CO . Die Anregung erfolgte bei 337 nm, der kleinste gemessene Formaldehyddruck war 0.1 torr.

Die Erscheinungsraten k_{app} von CO waren kleiner als die entsprechenden Zerfallsraten der angeregten S_1 -Zustände.

$$H_2CO: k_{app}(CO) = < 0.26 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} + 1.65 (\pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

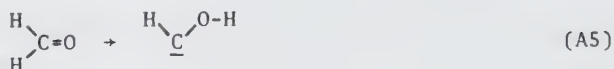
$$D_2CO: k_{app}(CO) = < 0.26 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} + 0.96 (\pm 0.07) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

Das Photoprodukt CO wird demzufolge zum überwiegenden Teil durch einen stoßinduzierten Prozeß gebildet.

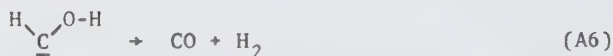
Auf den Druck $p = 0$ extrapoliert, wurde als maximaler Unterschied zwischen der Erscheinungsrates von CO und der Zerfallsrate des S_1 -Zustands ein Faktor 100 beobachtet. Da der S_1 -Zustand als photoreaktiver Zustand somit ausschied, diskutierten die Autoren den Triplettzustand T_1 und den elektronischen Grundzustand S_0 als Zwischenzustand für die Photochemie.

Als Hauptargument gegen eine Beteiligung des Triplettzustands wurde die geringe Zustandsdichte der Schwingungen des T_1 bei der Energie des schwingungslosen Niveaus des S_1 -Zustands von ca. 0.02 Zuständen/cm⁻¹ betrachtet, so daß eine Besetzung des Triplets über Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) nicht wahrscheinlich erschien. Für den Bereich höherer Drucke, wo stoßinduziertes Intersystem Crossing auftreten kann, wurde angeführt, daß die Triplett-Selbstlöschrates von D_2CO (31) von der CO-Erscheinungsrates abweicht, wobei beide Raten allerdings unter verschiedenen Bedingungen gemessen wurden. Als weitere Möglichkeit für den Zwischenzustand wurden hochschwungsangeregte Niveaus des S_0 -Zustands betrachtet. Die Zustandsdichte der Schwingungen in Höhe des O-O-Niveaus des S_1 von ca. 10 Schwingungen/cm⁻¹ erschien den Autoren zu gering, um einerseits die schnellen S_1 -Zerfallsraten zu erklären, während andererseits die Moleküle in diesen vibratorischen Zuständen nur langsam im μs -Bereich zu den Photoprodukten zerfallen. Als zusätzliche Erklärungsmöglichkeit wurde eine Isomerisierung zu Hydroxymethylen (HCOH) erwähnt. Sodeau und Lee (32) gelang es, ein solches Isomeres

durch Photolyse von Formaldehyd in Matrizen bei 12 K durch IR-Spektroskopie nachzuweisen.



Das Modell einer intramolekularen Isomerisierung von H_2CO , HDCO und D_2CO zu HCOH, DCOH bzw. DCOD wäre in der Lage, das verzögerte Auftreten des Photoproduktes CO nach der Anregung zu erklären, wenn das Hydroxymethylen (eventuell stoßinduziert) zu CO und Wasserstoff zerfällt.



Die Reaktion (A6) stellt ferner eine Möglichkeit zur Deutung der erwähnten Fixierung der Anregungsenergie auf die Isotopen bei der Photolyse einer Mischung von H_2CO und D_2CO dar. Diese Isomerisierung könnte auch die Ursache sein, daß die strahlungslosen Zerfallsraten der S_1 -Zustände von H_2CO und HDCO sehr ähnlich sind, während D_2CO wesentlich langsamer zerfällt (33,34). Auf den Druck $p \rightarrow 0$ extrapoliert, wurden nach Anregung mit $\lambda = 3532 \text{ \AA}$ Fluoreszenzquantenausbeuten von H_2CO , HDCO und D_2CO von $\Phi_f = 0.035$, 0.048 bzw. 1.0 berichtet (33,34), so daß unter diesen Bedingungen bei D_2CO kein photochemischer Zerfall zu erwarten ist.

An dieser Stelle sind nur die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen zur Photochemie und Photophysik von Formaldehyd diskutiert worden. Trotzdem kann festgehalten werden, daß derzeit selbst bei diesem am weitesten untersuchten Modellmolekül eines Aldehyds die photochemischen Zerfallsmechanismen und ihr Zusammenhang mit den strahlungslosen photophysikalischen Desaktivierungsprozessen dieses Moleküls ungeklärt sind.

Übersicht über die Propinal-Literatur

Das erste Mikrowellenspektrum von Propinal wurde bereits 1955 von Howe und Goldstein veröffentlicht (35). Weitere Studien von Costain und Morton folgten (36). Aus diesen Daten wurde eine planare Struktur des Moleküls, sein Dipolmoment von 2.46 D, sowie molekulare Parameter der Rotationskonstanten, Bindungswinkel und Bindungsabstände abgeleitet. Erst kürzlich wurden diese Arbeiten fortgeführt (37,38) und durch Messen der Rotationskonstanten von angeregten Schwingungszuständen mit Infrarot/Mikrowellen-Doppel- und Tripelresonanz erweitert (39,40,41,42).

Durch IR- und Raman-Spektroskopie konnten King und Moule (43) sowie Brand und Watson (44,45) die Wellenlängen der zwölf Normalschwingungen der Propinalisotope HCCCHO, DCCCHO und HCCCHO im elektronischen Grundzustand bestimmen.

Zusätzliche wichtige Informationen ergaben sich aus den Elektronenspektren. Bereits Howe und Goldstein ordneten die Absorption bei 3820 Å einem $n\pi^*$ -Übergang zu (46).

Dieses Absorptionsspektrum wurde von Brand, Callomon und Watson erneut mit höherer Auflösung vermessen (47). Bei Einstrahlung in die ν_2 -Bande (Aldehyd-CH-Streckschwingung) beobachteten die Autoren einen Verlust der Rotationsfeinstruktur, den sie als Prädissoziation deuteten. Mit diesem Ergebnis wurde eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie im elektronischen Grundzustand von 28595 cm^{-1} (81.7 kcal/Mol) festgesetzt. Eine weitere Analyse der Absorption klärte die Frage, ob der angeregte Zustand S_1 von Propinal planar ist. Sie haben gezeigt, daß der Winkel aus der Molekülebene maximal 4° beträgt, während für Formaldehyd ein Winkel von $20^\circ - 27^\circ$ bekannt ist (48,49,50). Aufgrund dieser Fast-Planarität ordneten sie den Übergang mit dem Ursprung bei 3821 Å einem $^1A'' \rightarrow ^1A'$ -Übergang in der c_s -Symmetriegruppe zu. Diese Autoren waren in der Lage, die Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grundzustand und elf der zwölf

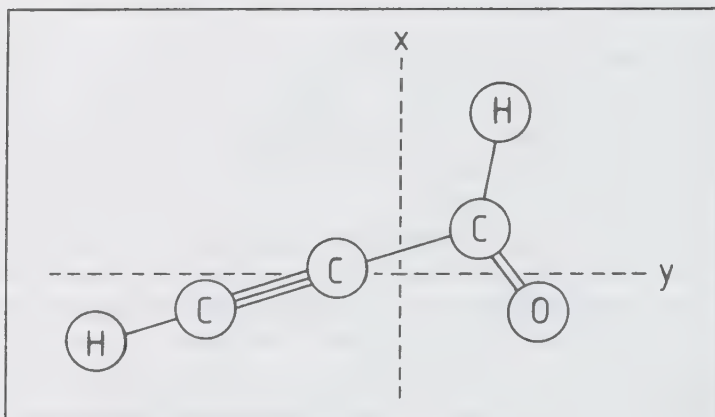


Abb.A1: Molekülstruktur von Propinal mit den beiden Hauptträgheitsachsen nach Ref.(36)

Parameter	$^1A'$ (a)	$^1A''$ (b)	$^3A''$ (c)
r (C-H) _{acet}	1.055	1.075	1.060
r (C-H) _{ald}	1.106	1.091	1.112
r (C $\equiv$ C)	1.209	1.238	1.221
r (C=O)	1.215	1.325	1.310
r (C-C)	1.445	1.364	1.390
θ CCO	$123^{\circ}47'$	$122^{\circ}40'$	$117^{\circ}56'$
θ CCC	$178^{\circ}24'$	$178^{\circ}25'$	$177^{\circ}44'$
θ CCH ald	$113^{\circ}54'$	$118^{\circ}4'$	$121^{\circ}2'$
θ CCH acet	$180^{\circ}0'$	$180^{\circ}0'$	$181^{\circ}57'$

Tab.A1: Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in Grad und Minuten) von Propinal im S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustand. Quellen: a: (36), b: (62,74), c: (53)

		HC≡C-CHO			HC≡C-CDO	
Schwingungsmode		S ₀ (a)	S ₁ (b)	T ₁ (c)	S ₀ (d)	S ₁ (d)
a'	ν ₁ C-H acet	3326	3326 calc	3330 calc	3326	3326 calc
	ν ₂ C-H ald	2858	2952	2951 calc	2118	2204
	ν ₃ C-C	2110	1946	1952 calc	2101	1947
	ν ₄ C=O	1698	1304	1323	1679	1268
	ν ₅ COH*	1383	1120	1118	1080	824
	ν ₆ C-C	944	952	988	877	942
	ν ₇ C-C-H**	663	650	665	650	650
	ν ₈ C-C=O**	615	507	518	612	500
	ν ₉ C≡C-C**	203	189	182	202	187
a''	ν ₁₀ COH	981	462	385	841	411
	ν ₁₁ C-C-H	693	390	422	692	375
	ν ₁₂ C≡C-C	261	346	340	250	322

Tab. A2: Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) von Propinal und Propinal α-D.
a': Schwingungen in der Molekülebene, a'': Schwingungen aus der Molekülebene,
* Scherenschwingung, ** Biegeschwingung,
Quellen: a: (53,62,74,75), b: (62,74), c: (53), d: (62,74)

Schwingungsfrequenzen im elektronisch angeregten Zustand $^1A''$ für die Propinalisotope HCCCHO, DCCCHO und HCCDO angegeben. Das Bandensystem mit dem Ursprung bei 4140 Å wurde von King und Moule (51) sowie Lin und Moule (52,53) in Absorption und Emission studiert. Sie fanden eine planare Struktur des Moleküls und ordneten den Übergang einem $^3A'' \rightarrow ^1A'$ -Übergang in der C_s -Symmetrie zu. Experimentell wurden zehn der zwölf Fundamentalschwingungen gefunden und die Frequenzen aller Schwingungen berechnet.

Neben dieser Fülle an spektroskopischen Daten sind umfangreiche Arbeiten über das dynamische Verhalten dieses Moleküls erschienen. Hervorzuheben sind an dieser Stelle drei Veröffentlichungen von Yardley et al., die eine detaillierte Information über einzelne Zerfallskanäle vermitteln. In der ersten Veröffentlichung wurde die Fluoreszenz von Propinal nach Einstrahlung bei 3821 Å in die O-O-Bande des S_1 bei Löschung durch 19 verschiedene Stoßpartner (darunter Propinal selbst) mit Dipolmomenten von 0 D bis 3.95 D (CH_3CN) untersucht (54). Als Löschquerschnitte wurden Werte von 8 - 175 Å² gefunden. Die Beobachtung einer Druckunabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität von Propinal (gezeigt am Beispiel CH_3CN mit einem Druck bis 4 torr) führte zur Annahme, daß die Stoßlöschung des S_1 -Zustands nicht durch Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) verursacht ist, sondern durch Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) oder Dissoziation. Ein Modell wurde präsentiert, das die Löschung über einen spin-erlaubten Prozeß beschreibt, der durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung induziert wird. Diese Interpretation ist allerdings nicht schlüssig, da die Phosphoreszenzintensität nicht konstant sein kann, wenn der Zustand, der den Triplett bevölkert, mit einer bis zu 100 x größeren Rate über einen anderen Kanal zerfällt. In diesem Fall sollte die Triplettquantenausbeute um den Faktor 100 sinken. Ähnliche Experimente von Anderson et al. (55,56) und Beyer et al. (57) an Glyoxal ($OHCCCHO$) zeigten hingegen, daß die Stoßdesaktivierung des S_1 -Zustands zu Intersystem Crossing und damit zu einer Population des Trip-

letts führt. In einer zweiten Veröffentlichung wurde die ursprüngliche Interpretation eines stoßinduzierten Internal Conversions ($S_1 \rightarrow S_0$) modifiziert und ein Kinetik-Modell vorgeschlagen, das den Energiefluß nach Anregung des S_1 im Schwingungsgrundzustand unter Einschluß von Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) beschreibt. Stoßunabhängige und stoßabhängige Zerfallsraten für Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$), Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$), Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$) sowie strahlende Zerfallsraten für Fluoreszenz und Phosphoreszenz wurden angegeben. Der S_1 -Zerfall setzte sich nach dieser Analyse, selbst unter stoßfreien Bedingungen, aus Internal Conversion und Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) zusammen, wobei Intersystem Crossing dominant war. Spin-verbotene Übergänge wurden nun in die theoretische Behandlung eingeschlossen (58). In der dritten Veröffentlichung beschrieben Yardley et al. (59) die Energieabhängigkeit der Zerfallsraten $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$ und $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ mit stoßfreien und stoßkontrollierten Anteilen. Als Ergebnis wurde für stoßfreie Bedingungen ein Verhältnis $k_{IC} : k_{ISC} = 0.92 : 1$ abgeleitet. Dieses Verhältnis blieb nahezu konstant bis zu einer Überschußenergie von ca. 1200 cm^{-1} im S_1 -Zustand. Bei Anregung mit der Wellenlänge des N_2 -Lasers bei 337 nm (Überschußenergie im S_1 : ca. 3500 cm^{-1}) wurde eine deutliche Abnahme von k_{IC} und damit eine Erhöhung der ISC ($S_1 \rightarrow T_1$)-Quantenausbeute festgestellt. Aufgrund der hohen Fehlergrenzen konnten die Autoren jedoch die Möglichkeit eines völligen Fehlens von Internal Conversion am S_1 -Zerfallsprozeß nicht ausschließen.

Kumar und Huber publizierten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanregungsspektren bei 600 mtorr Propinaldruck und relative Quantenausbeuten des Photoprodukts CO bei einem Propinaldruck von ca. 5 torr und einer Temperatur von ca. 100°C bis zu einer Überschußenergie von ca. 6000 cm^{-1} im S_1 -Zustand (60a). Im Vergleich mit einem bei 10 torr aufgenommenen Absorptionsspektrum begann das Phosphoreszenzanregungsspektrum bei einer Überschußenergie von ca. 2950 cm^{-1} von der Absorption abzuweichen. Oberhalb 4400 cm^{-1} Überschußenergie

war keine Phosphoreszenz mehr festzustellen. Dieser schnelle Zusammenbruch der Emission konnte durch Zusatz von 100 torr Helium verzögert werden. Unter diesen Bedingungen folgte das Anregungsspektrum der Absorption bis zu einer Überschußenergie von ca. 4300 cm^{-1} und brach bis ca. 7800 cm^{-1} zusammen. Der Emissionseinbruch bei einer Überschußenergie von ca. 2950 cm^{-1} im S_1 steht in Einklang mit dem von Brand et al. (47) gefundenen Prädissoziationslimit und der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Photochemieschwelle bei einer Anregungswellenlänge von 343.5 nm . In einer folgenden Arbeit (60b) wurde über die photochemischen Quantenausbeuten von CO bei 2 torr Propinaldruck berichtet. Zur Deutung der starken Zunahme der CO-Quantenausbeuten bei Einstrahlung in die ν_2 -Bande mit einer Überschußenergie von 2950 cm^{-1} im S_1 ($\Phi_{\text{CO}} = 0.6$) im Vergleich zur niederenergetischeren 4^2 -Bande ($\Phi_{\text{CO}} = 0.1$, Überschußenergie: 2608 cm^{-1}) und zur höherenergetischen $4^2 6^1$ -Bande ($\Phi_{\text{CO}} = 0.2$, Überschußenergie: 3560 cm^{-1}) wurde eine nichtstatistische Energieverteilung bei Einstrahlung in diese Bande vorgeschlagen. Guillory et al. benutzten eine Doppelanregung mit IR- und nachfolgendem UV-Puls, um Geschwindigkeitskonstanten der Vibrations/Vibrations-Relaxation und der Vibrations/Rotations/Translations-Relaxation zu messen (63). Brenner et al. führten Experimente mit Propinal unter stoßfreien und stoßarmen Bedingungen aus (64-66) und studierten ebenfalls mit der Methode der Doppelanregung die Relaxation aus der IR-gepumpten ν_6 -Mode in die anderen Schwingungsmoden durch laserinduzierte Fluoreszenz, wobei sie den UV-Laser auf eine heiße Absorptionsbande der untersuchten Schwingungsbande abstimmten. Zur Bestimmung der absorbierten IR-Energie wurden Absorptionmessungen bei 1 torr Propinaldruck durchgeführt und dieses Ergebnis auf die Druckbereiche der Emissionsexperimente von 1 mtorr und weniger übertragen. Im Anschluß an die Arbeiten von Yardley wurde die Kinetik

des Triplettzerfalls von Propinal und Propinal α -D in der Gasphase bei Raumtemperatur im Druckbereich von 50 mtorr bis 1 torr untersucht (67). Die Autoren interpretierten den Deuteriumeffekt der strahlungslosen unimolekularen Zerfallsrate mit Unterschieden in den Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$)-Raten. Theoretische Berechnungen deuteten auf die ν_{10} -Mode oder eine Kombination von ν_4 und ν_{10} als dominante energieakzeptierende Schwingungsmoden bei diesem strahlungslosen Übergang hin.

Die Temperaturabhängigkeit der Intersystem Crossing-Rate $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ und der strahlenden Rate der Phosphoreszenz k_p bis zu einer Temperatur von 1200 K wurde von Stafast et al. (68,69) durch kombinierte UV- und IR-Anregung von Propinal und Propinal α -D gemessen. Die Resultate zeigten eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Raten $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ und k_p von der Schwingungstemperatur in diesem Bereich.

Eine theoretische Analyse dieses Temperaturverlaufs von Russegger und Huber (70) konnte den experimentellen Verlauf reproduzieren. Die kinetischen Untersuchungen des Triplets wurden kürzlich auf das dynamische Verhalten des Singletts S_1 ausgedehnt und die Zerfallsraten von Propinal und der beiden Isotope α -D und D_2 nach Anregung in die O-O-Bande des S_1 im Druckbereich 0.2 mtorr bis 10 mtorr bestimmt. Diese Experimente zeigten, daß der stoßfreie Zerfall von Propinal α -D und Propinal- D_2 überwiegend radiativ abläuft, während Propinal selbst überwiegend strahlungslos zerfällt. Der stoßkontrollierte Anteil am S_1 -Zerfall dieser Moleküle zeigte innerhalb des Meßfehlers keine Unterschiede und war konstant bis 1 torr. Die stoßfreien strahlungslosen Raten wurden als Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) interpretiert, während Stöße zu Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) führten (71).

Zielsetzung:

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit waren photochemische und photophysikalische Untersuchungen über die Abhängigkeit des Propinalzerfalls von der Überschußenergie des Moleküls, wobei die Zielsetzung mit der

- Überschußenergieabhängigkeit des Triplettzerfalls und der
 - photochemischen Zersetzung des Propinalmoleküls
- gegeben war. Von besonderem Interesse war die Frage, ob eine
- Reaktion aus einer nichtstatistischen Energieverteilung nachgewiesen werden kann, wie sie bereits für den photochemischen Zerfall von Propinal vorgeschlagen wurde.
-

B. EXPERIMENTELLER TEIL

B.1. SUBSTANZEN

Propinal wurde nach der Methode von Sauer (72) durch Oxidation von Propargylalkohol hergestellt.

Die Synthese von Propinal α -D erfolgte durch Oxidation des entsprechenden deuterierten Propargylalkohols, der durch Reduktion von Propargylsäuremethylester mit Lithium-Aluminium-Deuterid zugänglich ist. Für die Herstellung von Propinal- D_2 wurde der Propargylsäuremethylester vor der Reduktion durch Austausch in D_2O in γ -Stellung deuteriert. Dieses Verfahren wurde von F. Mandel und R. Barreca ausgearbeitet.

Die Reinigung der Proben erfolgte gaschromatographisch mit Hilfe eines präparativen Gaschromatographen (Carlo Erba, Fractovap) über eine 5 m Säule Ucon LB 550 X auf Chromosorb N und nachfolgender Umkondensation in ein vakuumdichtes Vorratsgefäß.

Die Aufbewahrung der Proben geschah in einem 25 l Dewargefäß, gefüllt bis zur halben Höhe mit flüssigem Stickstoff, so daß die Vorratsgefäße nicht in den Stickstoff eintauchten. Die dadurch erzielte Abkühlung der Gefäße genügte bereits zum Einfrieren der Proben, so daß einerseits die Polymerisation der Substanzen unterbunden wurde, andererseits die Kondensation von Wasser aus der Luft bei längerem Aufbewahren vermieden werden konnte.

Kohlenmonoxid CO wurde von Linde bezogen und wies in der Minican-Ausführung einen Reinheitsgrad von > 99% auf.

Acetylen C_2H_2 wurde von den Sauerstoffwerken Luzern geliefert und war nachgereinigt. Der angegebene Reinheitsgrad von > 99% wurde gaschromatographisch überprüft.

Schwefelhexafluorid SF_6 wurde von Matheson Gas Products bezogen.

Biacetyl war ein Produkt von Merck, Darmstadt.

Trotz des ausgewiesenen Reinheitsgrades von > 99% wurde es vor Verwendung zur Reinigung mehrmals umkondensiert.

Alle übrigen genannten Gase wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

B.2. APPARATE

B.2.1. VAKUUMPUMPSTAND UND DRUCKMESSUNG

Das Pumpsystem des Vakuumpumpstandes setzte sich aus einer Diffusionspumpe (Edwards Diffstak, Modell 100-300M) und einer Drehschieberpumpe (Alcatel 2012 A) als Vorpumpe zusammen. Nach einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle zur Kondensation von Ölnebel und kondensierbaren Restgasen schloß sich die eigentliche Zapflinie aus Glas an, deren Zapfstellen mit Metallschafthähnen (SVT, Paris) und NW 15 Glasflanschen ausgerüstet waren.

Zur Kontrolle des Drucks war ein Pirani-Meßsystem (Edwards PR 10-S) für das Vorvakuum und ein Penning-Manometer (Edwards CP 25-S) für das Endvakuum eingebaut.

Der Enddruck mit dieser Anlage lag bei $< 5 \cdot 10^{-5}$ torr.

Zur Druckbestimmung beim Abfüllen der Proben dienten gassortenunabhängige Baratron-Druckaufnehmersysteme der Firma MKS-Instruments (Burlington, Mass.).

Die Typen PDR C1A oder das thermostatisierte 170M-6B wurden eingesetzt, beide ausgerüstet mit einer 10 torr Sonde.

Der zuverlässige Meßbereich mit diesen Sonden lag bei $10 \text{ torr} \geq p \geq 1 \text{ mtorr}$.

B.2.2. LASER ZUR UV- UND IR-ANREGUNG

Zur UV-Anregung standen zwei Laser zur Verfügung.

Das eine Gerät war ein N_2 -Laser von Lambda Physik (Göttingen), Modell 100A, mit ca. 1 mJ Pulsenergie und ca. 3 ns Halbwertsbreite des Pulses. Die Emissionswellenlänge des N_2 -Lasers liegt bei 3371 Å.

Der zweite UV-Laser war ein Excimerlaser Lumonics TE 262-2, der sich durch Verwendung verschiedener Lasergase bzw. Mischungen für Wellenlängen von 193 nm (ArF) bis 720 nm (F) eignet. Für diese Experimente wurde der Laser im N₂-Betrieb sowie als XeF-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 351 nm verwendet. Als N₂-Laser wurde eine Pulsenergie bis 8 mJ bei einer Pulsbreite von 5 ns erhalten. Eine wesentlich höhere Pulsenergie (bis ca. 120 mJ) stand im XeF-Betrieb mit einer Pulsbreite von ca. 11 ns zur Verfügung.

Der benutzte IR-Laser war ein TEA*-CO₂-Laser mit Vorionisierung, entwickelt und gebaut im Institut für Plasmaphysik Garching. Der Resonator bestand aus einem Goldspiegel und einer dielektrisch beschichteten Germaniumscheibe mit ca. 50% Transmission bei 944 cm⁻¹ zur Auskoppelung des IR-Strahls.

Der Laser schwingt in dieser Anordnung auf P(20) des 00⁰1-10⁰0-Obergangs bei 944 cm⁻¹ an. Zum Abstimmen auf andere Emissionswellenlängen wurde der Goldspiegel durch ein Konkav-Gitter mit 10 m Krümmungsradius (75 Striche/mm) in Littrow-Anordnung ersetzt.

Mit einem CO₂-Spektrum-Analysator (Optical Engineering) konnte die Emissionswellenlänge bestimmt werden. Das zeitliche Pulsprofil wurde mit einem Photon drag-Detektor (Rofin 7410/7000) gemessen. Der IR-Puls setzte sich aus einem intensitätsstarken Teil von ca. 150 ns Halbwertsbreite und einem darauffolgendem Schwanz von ca. 2 µs Dauer zusammen. Die Energieverteilung der beiden Anteile war ca. 1:2 bei einem Lasergasgemisch von CO₂:He:N₂ = 1:2.5:1.6.

Um ein möglichst homogenes räumliches Pulsprofil zu erreichen, wurde im Resonator eine Modenblende von $\phi = 24$ mm

* transversally excited atmospheric pressure

angeordnet. Zur Sichtbarmachung des IR-Strahls wurde entwickeltes aber unbelichtetes Röntgenpapier in den Strahlengang eingebracht, so daß deutlich sichtbare Brennflecke entstanden.

Die Justierung des IR-Strahls erfolgte mit einem He/Ne-Laser, dessen Strahl über ein Umlenkprisma in Strahlrichtung des CO₂-Lasers gebracht werden konnte.

Anhand von zwei Brennflecken in verschiedenen Abständen war der He/Ne-Laser auf Kolinearität beider Strahlen angeordnet.

B.2.3. GASCHROMATOGRAPH UND MASSENSPEKTROMETER

Die gaschromatographische Analyse erfolgte mit einem Gerät Carlo Erba Modell GI 450, ausgerüstet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

Die Ausgangssignale wurden zur Flächenbestimmung auf einen Integrator (Minigrator, Spectra Physics) gegeben. Zur Trennung von Acetylen und Propinal mußte die Kapillarsäule (Ucon LB 550X) auf ca. -15⁰C abgekühlt werden.

Zur Berücksichtigung substanzbedingter Unterschiede in der Empfindlichkeit des Detektorsystems wurden Eichmessungen mit definierten Partialdrucken von Acetylen und Propinal durchgeführt und das Druckverhältnis zu dem erhaltenen Flächenverhältnis nach Auftrennung des Gasgemisches in Relation gesetzt.

Die Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 (Balzers, Liechtenstein) aufgenommen, dessen Steuerung über einen Gemini-Plus-Computer erfolgte.

Zur Analyse wurden die Proben ohne vorherige Trennung des Gasgemisches direkt in die Ionenkammer eingelassen.

B.2.4. SPEKTROPHOTOMETER

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät von Perkin Elmer PE 177 gemessen. Die beiden verwendeten Gaszellen hatten eine optische Weglänge von $l = 10$ cm und waren an den Stirnseiten mit NaCl-Scheiben von $\Phi = 50$ mm Durchmesser versehen (Bezugsquelle: Dr. K. Korth, Kiel). Die Volumina der Zellen betrugen 112 cm^3 bzw. 159 cm^3 .

Das UV-Spektrometer zur Messung der Absorption war ein Cary 119 der Firma Varian. Bei Gasphasenaufnahmen wurden Vollquarzzellen mit einer optischen Weglänge von $l = 10$ cm verwendet.

Das Emissionsspektrometer war ein Eigenbau dieser Arbeitsgruppe. Der Aufbau ist in einer Veröffentlichung von Serafimov et al. (73) beschrieben.

Die Emissionszelle (Vollquarz) hatte einen Durchmesser $\Phi \approx 4$ cm und war in einer Anordnung von parabolischen Spiegeln montiert, die einen dreifachen Durchgang des Anregungsstrahls erlaubte. Das gesamte System wurde von einem Computer Interdata Modell 70 gesteuert.

B.3. VERSUCHSANORDNUNGEN

B.3.1. AUFBAU ZUR MESSUNG DES TRIPLETTZERFALLS BEI STATIONÄRER HEIZUNG

Der Meßaufbau für diese Experimente ist in Abb.B1 dargestellt. Die UV-Anregung erfolgte mit einem N_2 -Laser (Lambda Physik) bei 337 nm. Die benutzte Meßzelle war eine Vollquarzelle mit einem Durchmesser $\phi = 4$ cm. Rechtwinklig zur Anregungsrichtung wurde zur Detektion der Emission ein Photonenvervielfacher (1P28, RCA) mit nachgeschaltetem Verstärker (Verstärkungsfaktor: 10, obere Grenzfrequenz: 1 MHz) angeordnet. Ein Kantenfilter GG 385 vor der Detektorröhre diente zur Unterdrückung des Streulichts aus der Anregungsquelle. Die Emissionssignale wurden mit einem Oszilloskop Tektronix 7623A aufgezeichnet und photographiert.

Zur Aufheizung wurde die geschlossene Meßzelle in ein bereits temperiertes Becherglas mit Paraffin-Öl getaucht und nach einer Equilibrierungszeit von 10 - 15 min der Zerfall aufgezeichnet. Zur Sicherheit erfolgten zusätzliche Zerfallsaufzeichnungen vor dem Aufheizen und nach dem raschen Abkühlen auf Raumtemperatur. Nur wenn beide Raumtemperaturmessungen übereinstimmten, wurde das Ergebnis bei erhöhter Temperatur als verlässlich erachtet.

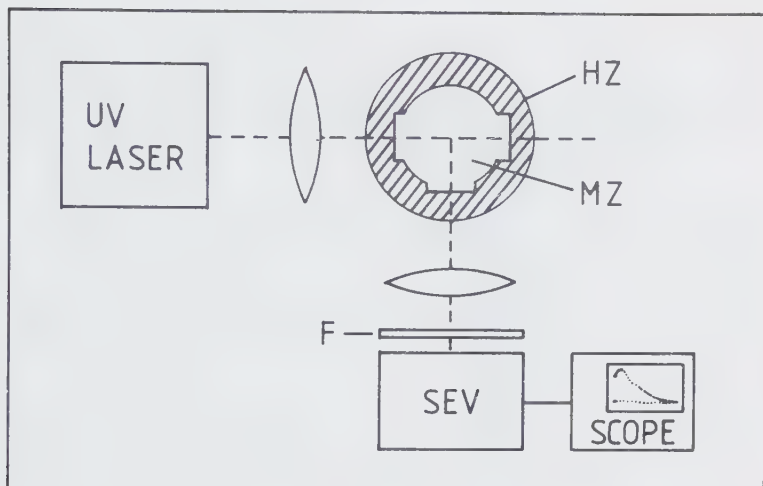


Abb.B1: Aufbau zur Messung des Tripletterfalls bei stationärer Heizung.

SEV : Photovervielfacher

F : Kantenfilter

HZ : Heizgefäß

MZ : Meßzelle

B.3.2. MESSANORDNUNG FÜR SPEKTROSKOPISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI DOPPELANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

Ein Schema der Apparatur für diese Experimente ist aus Abb.(B2) ersichtlich. Zur UV-Anregung wurde ein N_2 -Laser (Lambda Physik, Modell 100A) oder ein Excimerlaser (Lumonics TE 262-2) als N_2 -Laser oder als XeF-Laser mit den Emissionswellenlängen 337 nm bzw. 351 nm verwendet. Die Meßzelle bestand aus einer Pyrex-Kugel von 23 cm Durchmesser. Zur Unterdrückung von Streulicht wurden die Fenster an seitlich herausragenden Armen von ca. 5 cm Länge angeordnet. Auf der UV-Anregungsseite und der Beobachtungsseite waren Quarzfenster montiert. Eine Verringerung der Reflektionsverluste resultierte aus der Anordnung des UV-Fensters im Brewsterwinkel. Zum Einkoppeln des IR-Strahls diente eine NaCl-Scheibe mit $\phi = 5$ cm. Zum Einfüllen der Gase war die Meßkugel ständig über einen ca. 1 m langen Metallschlauch mit dem Pumpstand verbunden. Der IR-Strahl wurde zur Wellenlängenbestimmung auf einen Spektrum-Analysator (Optical Engineering) gerichtet. Während der Experimente wurde der Strahl mit einem Goldspiegel um 90° abgelenkt und ein möglichst homogener Teil durch eine Blende mit $\phi = 2$ cm selektiert. Eine vor der Meßzelle angeordnete NaCl-Scheibe blendete ca. 7% der einfallenden Strahlintensität aus und reflektierte das Licht auf einen kalibrierten Energiedetektor (Gentec ED 500). Zur Abschwächung der IR-Pulsenergie wurden Germaniumscheiben in den Strahlengang eingebracht, die 30-80% der IR-Energie reflektierten. Kleine Veränderungen der Pulsenergie konnten durch Variation der Entladespannung erzielt werden.

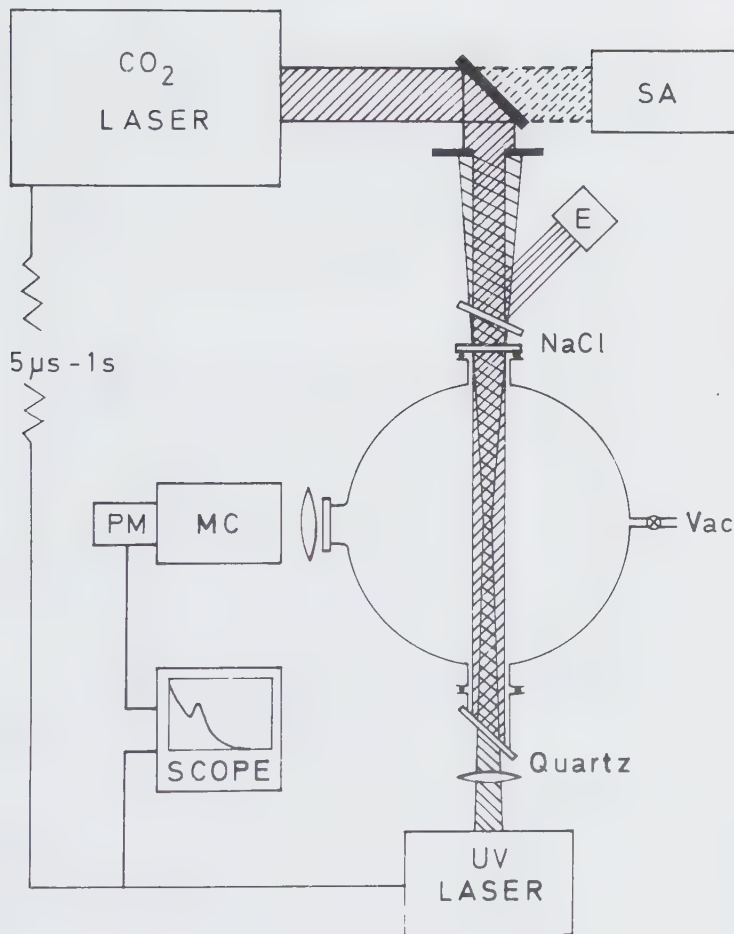


Abb.B2: Anordnung zur Messung des Tripletzerfalls bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern.
SA : Spektrum Analysator, E : Energiedetektor
MC : Monochromator, PM : Photovervielfacher

Mit der Fläche des IR-Strahls, gemessen durch Brennflecke vor der Zelle, und der Pulsenergie (in Joule) konnte der IR-Laserenergiefluß (in J/cm^2) bestimmt werden. Da der IR-Strahl an der Quarzplatte des gegenüberliegenden UV-Einlaßfensters vollständig absorbiert wurde, war es möglich, die beiden Strahlen entgegengesetzt kollinear zu justieren. Eine Verzögerungsschaltung erlaubte es, die beiden Laser in beliebiger Reihenfolge mit einer Zeitverzögerung von ca. $5 \mu\text{s} - 1 \text{s}$ anzusteuern.

Um zu gewährleisten, daß der Durchmesser des UV-Strahls innerhalb der Kugel kleiner als der Durchmesser des IR-Strahls war, wurde der UV-Strahl bei Einsatz des Lambda-Physik-Lasers leicht fokussiert. Bei Benutzung des Lumonics-Lasers konnten nur Blenden ($\Phi = 10 \text{ mm}$) verwendet werden, da die Fokussierung aufgrund der hohen Photonendichte (d.h. hohe Triplettkonzentration) die Tripletterfallsrate bei Raumtemperatur durch die Triplet/Triplett-Annihilation bereits bei einem Druck $p > 500 \text{ mtorr}$ erhöhte.

Das Detektorsystem bestand aus einem Monochromator Bausch & Lomb 'High Intensity' (Brennweite : 100 mm , Apertur: $1/3.5$, Blazewellenlänge: 300 nm), später aus einem Monochromator Typ Amco mit gleichen technischen Daten. Der Photonenvervielfacher war eine RCA-Röhre (1P28), gefolgt von einem Verstärker (Verstärkungsfaktor: 10, obere Grenzfrequenz: 1 MHz). Dieses Signal gelangte auf ein Oszilloskop (Tektronix 7623A). Die Zerfälle wurden photographiert und einzeln ausgewertet. Bei einigen Experimenten wurde der Monochromator durch geeignete Cut-Off-Filter (WG 360, GG 385) ersetzt.

Das Blickfeld des Detektorsystems in dieser Anordnung ist in Abb.B3 aufgezeigt.

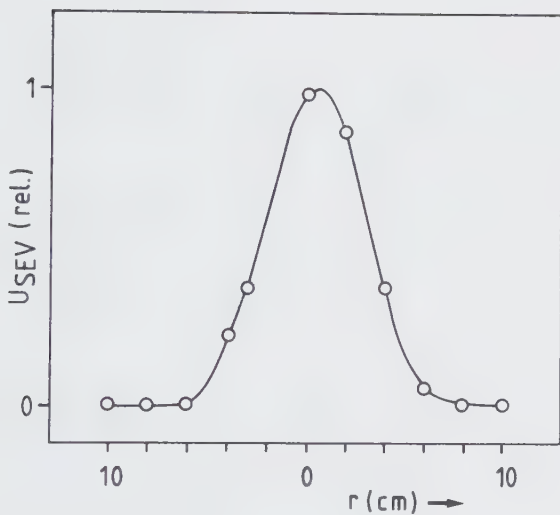


Abb.B3: Blickfeld des Emissionsdetektorsystems bei UV + IR-Laseranregung.
Signal des Photovervielfachers U_{SEV} in Abhängigkeit einer Lichtquelle konstanter Intensität von der Entfernung r , gemessen vom Zellmittelpunkt.

B.3.3. MESSANORDNUNG ZUR BESTIMMUNG DER PHOTOCHEMIE- QUANTENAUSBEUTEN

B.3.3.1. PHOTOCHEMIE BEI STATIONÄRER BESTRAHLUNG

Die Photolyse der Proben bei stationärer Bestrahlung erfolgte mit einer Apparatur, deren Aufbau in Abb.(B4) dargestellt ist. Das Licht einer 1600 W Xenon-Lampe (Osram XBO) wurde in einem Monochromator ($f=500$ mm, Apertur: $1/4$) dispersiert und mit einer Linse L_1 ($f=50$ mm) auf die Blende B_1 ($\phi=9$ mm) fokussiert. Die Linse L_2 ($f=140$ mm) bildete die Blende B_1 am Ausgangsfenster der Photolysezelle ab. Die nach L_2 angeordnete Blende B_2 ($\phi=30$ mm) begrenzte den Lichtstrahl derart, daß dessen Durchmesser immer kleiner als der Durchmesser der Photolysezelle war. Der geringste Abstand zwischen Strahl und Zellwand trat am Zellausgangsfenster auf und betrug ca. 5 mm. Vor der Photolysezelle wurde ein Teil des einfallenden Lichtes mit einer Quarzscheibe ($\phi=50$ mm) ausgeblendet. Dieser reflektierte Lichtanteil wurde mit einer Linse L_3 auf die lichtempfindliche Diodenfläche (1 cm^2) eines kalibrierten Radiometers (Modell 730A, Optronic Laboratories Inc.) fokussiert. Um auch die Lichtintensität nach der Photolysezelle messen zu können, fokussierte eine weitere Linse L_4 das transmittierte Licht auf einen nach der Zelle angeordneten Radiometerkopf. Da nur ein Radiometer mit Meßkopf zur Verfügung stand, wurden spezielle Halterungen für den Meßkopf in den jeweiligen Positionen vor der Zelle (Position I) und nach der Zelle (Position II) montiert, die eine reproduzierbare Fixierung des Meßkopfes an beiden Meßpunkten erlaubten. Zur Unterdrückung kurzweiliger Anteile im Photolyselicht wurde zwischen der Blende B_2 und der Linse L_2 ein geeigneter Kantenfilter angeordnet.

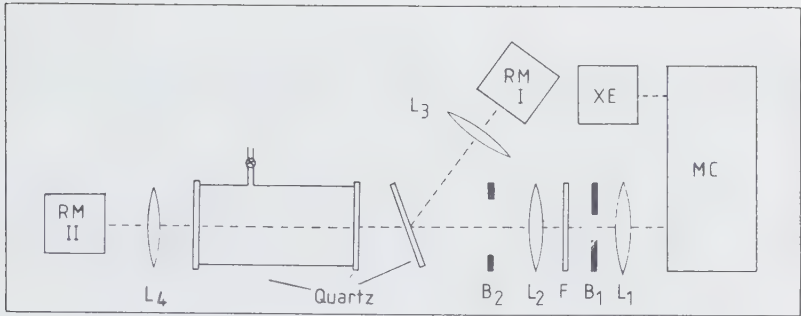


Abb.B4: Photolyse-Apparatur für stationäre Bestrahlung

XE : Xenon-Anregungslampe

F : Filter

MC : Monochromator

B : Blenden

RM : Radiometer-Meßkopf

L : Linsen

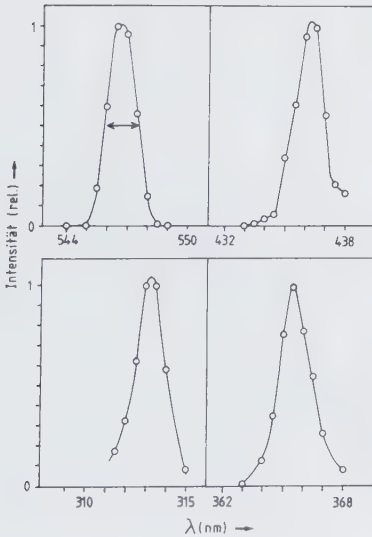


Abb.B5:

Auflösung des
Bestrahlungs-
Monochromators bei
stationärer An-
regung

Mit diesem Aufbau betrug die Intensität des Photolyselichtes $\text{ca. } 5 \cdot 10^{15}$ Photonen/sec.

Die Photolysezelle war eine Vollquarzzelle der Länge $l = 60$ cm und dem Innendurchmesser $\phi_i = 5.6$ cm. Das Volumen betrug $V = 1480 \text{ cm}^3$. Die Apparatur war während der Experimente ständig über einen 1 m langen Metallschlauch mit dem Vakuum-pumpstand verbunden. Das Baratron-Druckaufnehmersystem befand sich direkt oberhalb des Hahns der Photolysezelle. Beim Einfüllen der Gase in die Zelle und während der gesamten Photolysedauer von ca. 5 - 15 h wurde die Lichtintensität nach der Zelle mit dem Radiometerkopf in Position II gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Eine Adsorption von Molekülen auf der Zelloberfläche, feststellbar anhand einer Verringerung der Gasabsorption, wurde bei Propinal nicht beobachtet, trat aber in sehr geringer Form nach dem Einfüllen von Propinal α -D auf. Eine Stabilisierung der transmittierten Lichtintensität konnte in diesem Fall nach wenigen Minuten festgestellt werden.

Bei der Photolyse von Propinal trat eine Belegung der Zellinnenwände durch Polymerbildung auf. Dies geschah hauptsächlich bei hohen Drucken ($p > 1$ torr) und Bestrahlungswellenlängen $\lambda < 343.5$ nm. Die Photolysezelle wurde aus diesem Grund regelmäßig gereinigt. Als zweckmäßigste Methode erwies sich die Reinigung durch Ausflammen der Zelle, wobei das Zellinnere zur besseren Oxidation der Polymerreste mit Sauerstoff gespült werden mußte. Ebenfalls angewandt wurde eine Reinigung mit Chromschwefelsäure, die jedoch einen hohen Zeitaufwand erforderte. Wichtig war in diesem Fall eine gute Neutralisierung der Säure bzw. eine alkalische Passivierung der Zelloberfläche, die durch Füllen der Zelle mit NaOH-Lösung erzielt wurde.

B.3.3.2. BESTIMMUNG DER MONOCHROMATORAUFLÖSUNG DER BESTRAHLUNGSAPPARATUR

Bei einer Schlitzbreite von 1.5 mm, die den Photolyseverhältnissen entsprach, wurde die Lichtintensität am Monochromatorausgang mit dem Radiometer bei Einstrahlung von Licht des Linienspektrums einer Hg-Lampe aufgezeichnet. Für eine Variation von ca. ± 3 nm um die Hg-Linien bei 546.5 nm, 435.8 nm, 365.5 nm und 312.6 nm konnte aus dem Intensitätsprofil eine Halbwertsbreite der Auflösung von $\Delta\lambda = 1.5$ nm abgeleitet werden (siehe Abb.B5).

B.3.3.3. PHOTOCHEMIE BEI UV-LASERBESTRAHLUNG

Der Meßaufbau für die Photochemie bei UV-Laserbestrahlung ist in Abb.B6 gezeigt. Das Licht des Excimerlasers Lumonics TE 262-2 wurde durch eine Blende ($\phi = 20$ mm) beschnitten und fiel durch die Photolysezelle auf einen Energiemeßkopf J_1 (Gentec ED 500). Vor der Photolysezelle blendete eine Quarzscheibe einen Teil des einfallenden Lichts (7.1 %) aus und reflektierte diesen Teil auf einen zweiten Energiedetektor J_2 (ED 500).

Der Excimerlaser arbeitete als XeF-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 351 nm und einer Bandbreite von ca. ± 1 nm. Aufgrund der geringen Divergenz des Laserlichts konnte auf den Einsatz von Linsen verzichtet werden.

Die hohe Parallelität des Lichts erlaubte ferner die Benutzung von langen Zellen, ohne eine Berührung des Lichtstrahls mit den Zellwänden zu verursachen. Für diese Experimente wurden zwei Zellen mit den Längen $l = 60$ cm und $l = 120$ cm verwendet. Der Innendurchmesser von beiden betrug $\phi_i = 4.7$ cm. An den Stirnseiten waren Quarzfenster aufgeklebt.

Als Klebstoff wurde UHU-Plus-schnellfest (UHU, Bühl) verwendet, da dieser Klebstoff nach der Trocknung nicht mehr nachgaste. Zur Zellreinigung mußte die Klebeverbindung durch Auflösen mit Chloroform oder durch starke Hitze- einwirkung gelöst werden.

B.3.3.4. PHOTOCHEMIE BEI KOMBINierter UV- UND IR- LASERANREGUNG

Abb.(B7) zeigt den Aufbau zur Bestimmung der Photochemie- quantenausbeuten bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern. Zur UV-Anregung wurde der Lumonics-Laser TE 262-2 im XeF-Betrieb mit einer Emissionswellenlänge $\lambda=351$ nm eingesetzt. Eine vor der Photolysezelle angeordnete Quarz- scheibe blendete einen Teil der einfallenden Lichtintensi- tät (7.1%) aus und warf diesen Teil auf ein geeichtes Energiemeter J_2 (Gentec ED 500). Der IR-Laser war abge- stimmt auf eine Emission bei 944 cm^{-1} . Zur Bestimmung der IR-Energie wurde ein Teil davon ($\approx 7\%$) mit einer NaCl- Scheibe ausgeblendet und mit dem Energiedetektor J_1 (Gentec ED 500) erfaßt. Die Strahlen beider Laser waren entgegengesetzt kollinear gerichtet. Zum Schutz des UV-Lasers wurde die IR-Energie an der Quarzscheibe zur UV-Energie- messung quantitativ absorbiert, während der UV-Strahl an der Auskoppelscheibe des IR-Lasers reflektiert wurde. Eine Blende mit $\phi=20$ mm im UV-Strahl beschnitt den Strahl derart, daß er innerhalb der Photolysezelle immer innerhalb des IR-Strahls mit einem Durchmesser $\phi_{\text{IR}}=2.4$ cm lag. Die Photolysezelle hatte eine Länge $l=130$ cm und einen Innendurchmesser $\phi_i=4.7$ cm. An beiden Stirnseiten waren NaCl-Fenster aufgeklebt. Der zeitliche Abstand zwischen dem UV-Puls und dem nachfolgenden IR-Puls betrug ca. 5-7 μs .

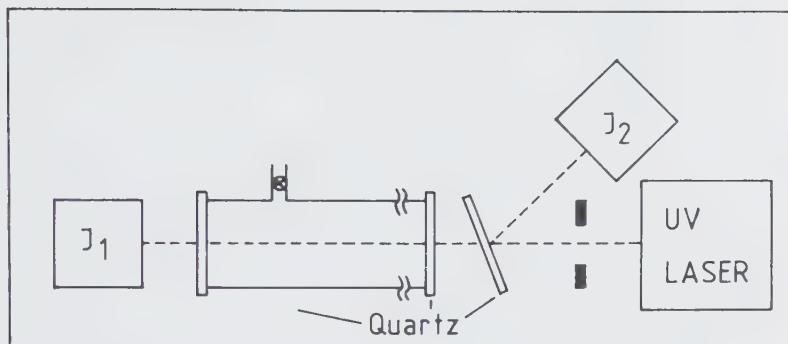


Abb.B6: Photolyse-Apparatur für UV-Laseranregung
 J_1 , J_2 : Energie-Detektoren.

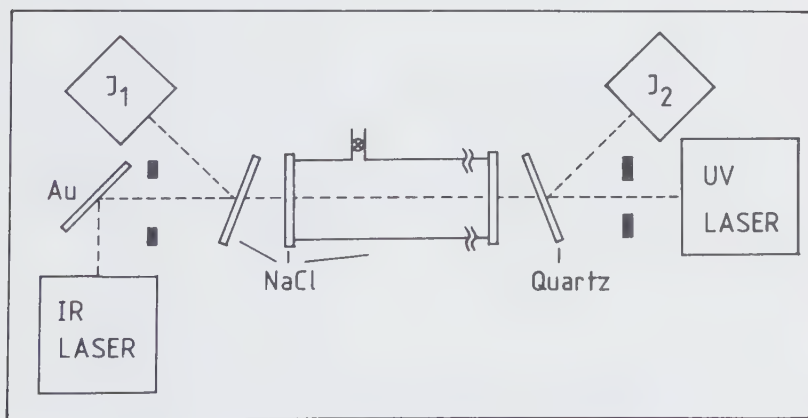


Abb.B7: Photolyse-Apparatur für UV+IR-Doppelanregung
 mit Lasern. J_1 , J_2 : Energie-Detektoren,

B.4. METHODEN

B.4.1. ABFÜLLEN UND MISCHEN DER GASPROBEN

Vor dem Abfüllen wurden sämtliche bei Raumtemperatur flüssigen Substanzen mehrmals in ihren Vorratsgefäßen entgast. Dieser Vorgang lief folgendermaßen ab: Nach Einfrieren der Probe mit flüssigem Stickstoff wurde der Gefäßhahn kurz geöffnet und die nichtkondensierten Gase abgepumpt. Sodann wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt, erneut eingefroren und abermals entgast. Dieser Zyklus wiederholte sich, bis keine Restgase mit den Manometern an der Zapflinie festzustellen waren. Bei den Photolyse-Experimenten erfolgte eine weitere Entgasung nach dem Abfüllen in die Photolysezelle durch Ausfrieren des Zellinhalts im Kühlfinger der Zelle und anschließendem Abpumpen. Dies war eine Vorsichtsmaßnahme, um Verfälschungen bei der Messung des Restgases nach Photolyse zu vermeiden (siehe Abschnitt B.4.5.2.).

Bei den Mischungsexperimenten mit Propinal und Biacetyl wurde zuerst Biacetyl in die Photolysezelle eingefüllt, das den kleineren angestrebten Partialdruck aufwies. Zum Einfüllen wurde bei geschlossener ausgepumpter Photolysezelle ein vorher aufgrund der Volumenverhältnisse berechneter höherer Biacetyl-Druck in die Zapflinie gefüllt und der angestrebte Druck durch Expansion in die Zelle erhalten. Eine Gefahr für eine unkontrollierte Erhöhung des Biacetyl-Drucks in der Photolysezelle bestand darin, daß beim anschließenden Abfüllen von Propinal das an der Oberfläche des Metallschlauchs (der den Pumpstand mit der Photolysezelle verband) adsorbierte Biacetyl mit in die Zelle gedrückt werden könnte. Aus diesem Grund wurde nach dem Einfüllen von Biacetyl die Zapflinie und der Metallschlauch

mehrmals mit 1 atm Luft gespült und mehrere Stunden abgepumpt. Nach dem Abfüllen von Propinal durch Expansion in die mit Biacetyl gefüllte Zelle erfolgte, wie erwähnt, ein nochmaliges Abpumpen von nichtkondensierbaren Restgasen.

B.4.2. BESTIMMUNG DER ABSORPTIONSQUERSCHNITTE

B.4.2.1. IR-ABSORPTIONSQUERSCHNITTE BEI LASERANREGUNG

Mit einer Anordnung nach Abb.B8 konnten die Absorptionsquerschnitte bei IR-Laseranregung bestimmt werden. Vor und nach der Meßzelle wurde ein Teil der Strahlungsenergie mit NaCl-Scheiben ausgeblendet und mit den beiden Energiedetektoren J_1 und J_2 (Gentec ED 500) gemessen. Zum Ausgleich von Schwankungen in der Laserenergie war es zweckmäßig, pro Laserschuß das Verhältnis der beiden Anzeigen zu bilden und über mehrere Schüsse zu mitteln. Dies geschah sowohl bei ausgepumpter als auch bei mit dem Druck p gefüllter Meßzelle. Der Mittelwert der Anzeigenverhältnisse entspricht den (um die Energieschwankungen korrigierten) relativen Intensitäten I_o (bei leerer Zelle) bzw. I (bei gefüllter Zelle). Nach dem Gesetz von Lambert/Beer wurde der Absorptionsquerschnitt σ nach

$$\sigma = \frac{\frac{I_o}{I}}{n \cdot l} \quad (B1)$$

berechnet. Hierbei ist:

n = Teilchendichte,

l = Zelllänge,

σ = Absorptionsquerschnitt.

Es gilt: $n = n_{p,T} \cdot p$, mit der druck- und temperaturnormierten Teilchendichte $n_{p,T} = 3.24 \cdot 10^{16}$ Teilchen/(cm³·torr) bei 295 K und dem Druck p in (torr). Mit l in (cm) ergibt sich σ in der Dimension (cm²).

Das Strahlprofil des CO₂-Lasers bei diesen Messungen entsprach demjenigen, mit dem auch die übrigen Experimente erfolgten. Um verlässliche Resultate zu erzielen, wurden für eine ausreichende Substanzabsorption Zelllängen von 54 cm-140 cm verwendet. Für eine CO₂-Laserfrequenz von 944 cm⁻¹ (P(20)-Linie des 00⁰1-10⁰0 Zweiges der CO₂-Emission) für Propinal und 1081 cm⁻¹ (R(24),00⁰1-02⁰0) für Propinal α-D sind die IR-Absorptionsquerschnitte als Funktion des Drucks und die Zahl der mittleren absorbierten IR-Photonen pro Molekül bei einem IR-Laserfluß von $\Phi_{\text{IR}}=1.0 \text{ J/cm}^2$ aus Abb.(B9) und Tab.(B1) ersichtlich. Die gepumpte Vibrationsmode ist bei Propinal die C-C-Streckschwingung ν_6 und bei Propinal α-D die DCO-Scherenschwingung ν_5 . Der IR-Energiefluß war ca.0.8 J/cm² bei 1081 cm⁻¹ und 0.3-2.0 J/cm² bei 944 cm⁻¹. Bei geringerer Pulsenergie verkleinerte sich der Absorptionsquerschnitt. Diese Veränderung lag jedoch innerhalb einer Fehlergrenze von ±10%, so daß die späteren Berechnungen von einem IR-flußunabhängigen aber druckabhängigen IR-Absorptionsquerschnitt ausgehen.

p (torr)	$\sigma_{\text{IR}} \cdot 10^{-20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$h\nu_{\text{abs}} \text{ bei } \Phi_{\text{IR}} = 1 \text{ J/cm}^2$
0.35	4.08	2.17
0.7	5.84	3.11
1.4	8.75	4.64
0.7 α-D	5.2	2.42

Tab.B1: IR-Laserenergie-Absorptionsquerschnitte σ_{IR} von Propinal und Propinal α-D (Fehler: ± 10 %), sowie Zahl der mittleren absorbierten IR-Photonen pro Molekül

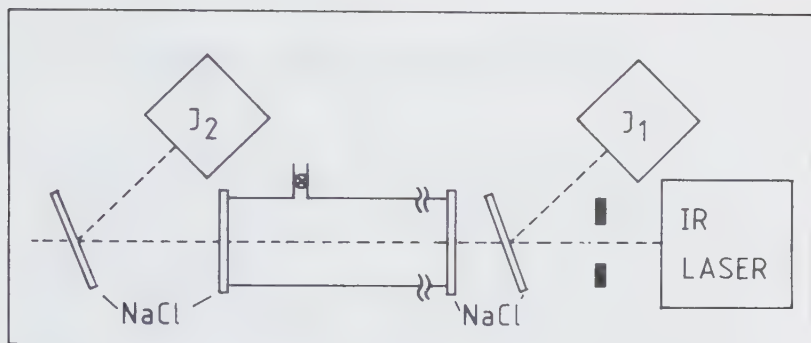


Abb.B8: Aufbau zur Messung des IR-Absorptionsquerschnitts σ_{IR} bei Laseranregung

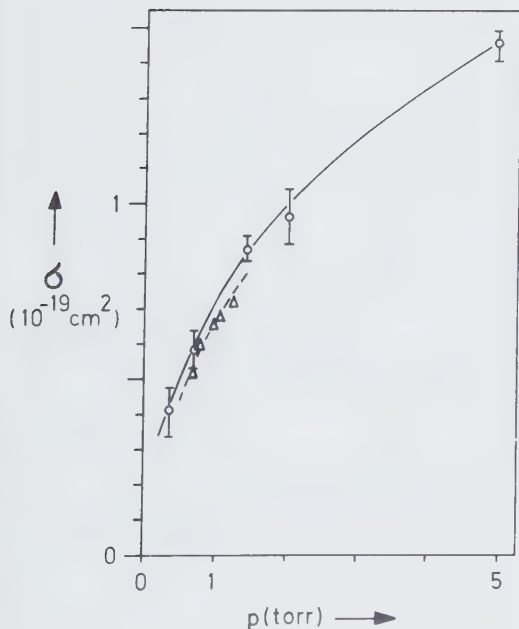


Abb.B9:
Druckabhängigkeit des
IR-Laserenergie-Absorp-
tionsquerschnitts σ_{IR}
von Propinal (o) bei An-
regung mit 944 cm^{-1}
und von Propinal α -D
(Δ) bei Anregung mit
 1081 cm^{-1}

B.4.2.2. UV-ABSORPTIONSQUERSCHNITTE BEI LASERANREGUNG

Mit dem Aufbau zur Photolyse bei UV-Laserbestrahlung aus Abb.B6 wurde auch der UV-Absorptionsquerschnitt bei Laseranregung gemessen. Zur Anregung wurde der Excimerlaser Lumonics TE 262-2 eingesetzt. Das experimentelle Vorgehen entsprach dem in Abschnitt (B.4.2.1.) geschilderten Ablauf. Zur Erzielung einer ausreichenden Genauigkeit mußten trotz Benutzung einer Zelle mit 130 cm optischer Weglänge Drucke von 7 - 9 torr eingefüllt werden. Bedingt durch die große Bandbreite der Laseranregung (ca. ± 1 nm) relativ zur Linienbreite der Absorption und der kurzen Pulsdauer war eine Änderung des Absorptionsquerschnitts im unteren Druckbereich nicht zu erwarten.

Die UV-Absorptionsquerschnitte unter diesen Bedingungen waren:

Propinal:	$\sigma = 3.40 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	351 nm
	$\sigma = 4.83 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	337 nm
Propinal α -D:	$\sigma = 3.08 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	351 nm

Der Meßfehler betrug jeweils < 5 %

Tab.B2: UV-Laserabsorptionsquerschnitte von
Propinal und Propinal α -D

B.4.2.3. UV-ABSORPTIONSQUERSCHNITTE BEI STATIONÄRER ANREGUNG

Zur Bestimmung dieser UV-Absorptionsquerschnitte wurde derselbe Aufbau wie zur Photolyse nach Abb.B4 verwendet. Die eingesetzte Zelle war die Vollquarz-Photolysezelle mit einer optischen Weglänge von $l = 60$ cm. Das Radiometer war für diese Messungen in der Position II nach der Zelle angeordnet. Unter diesen experimentellen Bedingungen betrug die Abnahme der Lichtintensität durch die Substanzabsorption nur wenige Prozent. Die Position der Meßzelle durfte daher während der Messung nicht verändert werden, da sich andernfalls Änderungen der Zellreflektivitäten hätten ergeben können, die die Abnahme der Lichtintensitäten verfälscht hätten. Aus diesem Grund war die Zelle zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts und während der nachfolgenden Photolyse fixiert und über einen 1 m Metallschlauch mit dem Pumpstand verbunden. Bei ausgepumpter Zelle konnte somit die relative Lichtintensität I_0 gemessen werden. Nach Einfüllen eines Substanzdrucks p , der direkt am Zelleinlaß gemessen wurde, ergab sich die relative Lichtintensität I . Der Absorptionsquerschnitt σ_{UV} wurde mit diesen Daten analog zu der Gleichung (B1) nach dem Lambert/Beer'schen Gesetz berechnet. Die konstante Lichtintensität der Anregungslampe im Promille-Bereich, notwendig für diese Art der konsekutiven Lichtmessung, war bei der verwendeten Lampe (Osram XBO) und dem Versorgungsgerät (Heinzinger TNX 1600) erfüllt. Zusätzlich dazu wurde das Radiometer zum Ausgleich von kleinen Intensitätsschwankungen auf eine geeignete Zeitkonstante eingestellt.

Die Linearität der Radiometeranzeige mit der Lichtintensität wurde mit kalibrierten Abschwächungsfiltern im Bereich 1:1000 abgesichert.

Es ist festzuhalten, daß die Bedingungen bei den Messungen der Absorptionsquerschnitte und den Photolyseexperimenten identisch waren. Diese Identität ist besonders hervorzuheben hinsichtlich der zur Bestimmung von Quantenausbeuten entscheidenden Parameter wie Monochromatorauflösung, Kantenfilter im Anregungsstrahl und Substanzdruck.

In der Regel erfolgte die Photolyse derselben Probe unmittelbar nach der Bestimmung des Absorptionsquerschnitts. Zur Berechnung der absorbierten Energie (siehe Abschnitt B.4.4.) wurde der Mittelwert der erhaltenen Absorptionsquerschnitte im Druckbereich 0.25 - 1.0 torr gebildet. Die Abweichung des Mittelwerts von den Extremwerten betrug ca. 5 %.

Diese UV-Absorptionsquerschnitte sind in Tab.C1 zusammengestellt. Im Vergleich mit den Werten aus aufgelösten Absorptionsspektren ergaben sich beträchtliche Unterschiede (siehe Tab.C7) im niederenergetischen Bereich, während bei Wellenlängen $\lambda < 340$ nm beide Meßmethoden durch die erhöhte Untergrundabsorption von Propinal vergleichbare Resultate lieferten.

Bemerkung zu den Absorptionsquerschnitten

Der Absorptionsquerschnitt σ stellt bei Arbeiten in der Gasphase eine leichter zu handhabende Größe dar als der sehr gebräuchliche Extinktionskoeffizient ϵ .

Zum Vergleich beider Werte gilt der Umrechnungsfaktor:

$$\sigma \text{ (cm}^2\text{)} = 3.838 \cdot 10^{-21} \cdot \epsilon \text{ (1/mol} \cdot \text{cm)}$$

B.4.3. BESTIMMUNG VON ABSOLUTEN LICHTINTENSITÄTEN

B.4.3.1. KALIUMFERRIOXALAT UND DIÄTHYLKETON ALS AKTINOMETER BEI DER STATIONÄREN BESTRAHLUNG

Wie aus Abb.(B4) ersichtlich ist, konnte die relative Intensität des Photolyselichtes mit dem Radiometer vor der Zelle (in Position I) und nach der Zelle (in Position II) gemessen werden. Obwohl dieses Radiometer geeicht war, wurde aufgrund des schwer kalkulierbaren Intensitätsverlustes beim Einsatz von fokussierenden Linsen zur Lichtmessung eine Kalibrierung mit einem chemischen Aktinometer durchgeführt. Als Eichsystem eignete sich Kaliumferrioxalat, $K_3Fe(C_2O_4)_3$, das gegenüber den gebräuchlichen gasförmigen Aktinometern Aceton oder Diäthylketon einige Vorteile aufwies. Diese Substanz reagiert in wässriger Lösung gemäß



Die gebildeten Fe^{2+} -Ionen formen mit 1.10-Phenanthrolin einen roten Komplex, dessen Konzentration durch Messen der optischen Dichte bei 510 nm bestimmt werden kann. Zur Messung des Absorptionskoeffizienten dieses Komplexes wurde er aus der Phenanthrolin-Lösung und bekannten Fe^{2+} -Konzentrationen (aus $FeSO_4$) gebildet und aus den optischen Dichten bei 510 nm eine Eichkurve erstellt.

Das Absorptionsspektrum von Kaliumferrioxalat erlaubt eine Kalibrierung im gesamten Bereich der S_1 -Absorption von Propinal. Im Gegensatz dazu überlappen sich die Absorptionsspektren von Aceton und Diäthylketon nur kurzweilig vom Bandenursprung von Propinal. Aus diesem Grund wurde die Lichtintensität bei allen Photolysewellenlängen mit

Kaliumferrioxalat (94) bestimmt und nur bei einer Wellenlänge (312 nm) das Ferrioxalatsystem gegen den gasförmigen Standard Diäthylketon (94,95) gemessen. Zur Ferrioxalat-Aktinometrie wurde die Photolysezelle durch eine mit der wässrigen Ferrioxalatlösung gefüllten Vollquarzzelle ersetzt.

Diese Zelle hatte einen Durchmesser von $\phi=3.5$ cm und eine Länge von $l=3$ cm. Die Aktinometer-Lösung absorbiert im untersuchten Wellenlängenbereich von 382-308 nm bei der verwendeten Konzentration (0.006 M) über 99% der Lichtintensität, so daß die Referenzmessung der Intensität mit dem Radiometer in Position I vor der Zelle erfolgte.

Die Eichmessungen fanden unter den gleichen Bedingungen statt wie die Photolysen zur Bestimmung der Quantenausbeuten. Die Eichung der Lichtintensität wurde entweder unmittelbar vor oder im Anschluß an eine Meßreihe der Quantenausbeuten bei der jeweiligen Wellenlänge durchgeführt.

Die Intensität des Bestrahlungslichtes betrug $\text{ca. } 5 \cdot 10^{15}$ Photonen/sec.

Wie bereits erwähnt, wurde die Lichtintensität bei 312 nm in einem separaten Aufbau sowohl mit Ferrioxalat als auch mit Diäthylketon zum Vergleich unter Referenz der Radiometeranzeige gemessen. Bei der Photolyse von Diäthylketon entsteht CO als einziges bei 77 K nichtkondensierbares Produkt mit einer Quantenausbeute $\phi_{\text{CO}}=1$, so daß zur Analyse die Methode der Restgasbestimmung (siehe Abschnitt B.4.5.2.) benutzt werden konnte. Die Photolyse des Diäthylketons erfolgte in einer mit Heizband umwickelten 20 cm langen Vollquarzzelle ($\phi=2.2$ cm) bei $\text{ca. } 120^{\circ}\text{C}$ und etwa 20 torr Substanzdruck. Zur Berechnung der absoluten Lichtintensität wurde die relative Abnahme der Lichtintensität durch die Substanzabsorption mit dem Radiometer nach der Zelle sowie die absolute Zahl an produzierten CO-Teilchen pro Zeiteinheit gemessen.

Die Ferrioxalat-Photolyse erfolgte unter gleichen Anregungsbedingungen in einer 1 x 1 cm Quarzküvette.

Mit der Korrektur auf vergleichbare effektive Lichtintensitäten (siehe Abschnitt B.4.4.1.) ergaben die beiden Aktinometersysteme Diäthylketon (Dek) und Ferrioxalat (Fox) ein Verhältnis der angezeigten Lichtintensitäten von

$$I_{\text{Dek}} : I_{\text{Fox}} = 0.94 : 1.$$

B.4.3.2. ENERGIEDETEKTOREN BEI GEPULSTER ANREGUNG MIT LASERN

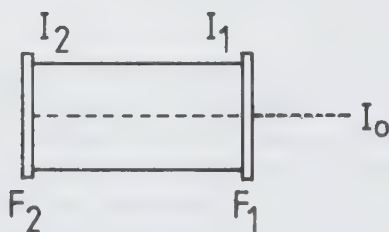
Zur Messung der Pulsenergien des CO₂-Lasers und des Excimerlasers Lumonics TE 262-2 wurden zwei pyroelektrische Detektoren Gentec ED 500 eingesetzt. Beide Detektoren waren vom Hersteller geeicht und wiesen eine konstante Empfindlichkeit von ca. 2V/J im Spektralbereich vom Infraroten bis zum Sichtbaren auf. Zur Messung der Pulsenergie im UV bei 351 nm wurden die Detektoren mit einem vorher geeichten Kalorimeter Scientech 362 bei der Laserbestrahlung überprüft und die werksseitig genannten Daten auch für diese Wellenlänge erhalten. Der Meßaufbau gestattete es weiterhin, den Ausblendungsgrad einer Quarzscheibe zu bestimmen, wie sie in den Versuchsaufbauten nach Abb.B6 und Abb.B7 zur Energiemessung eingesetzt war. Der Reflektionsgrad betrug 7.1 %.

Bei der Energiemessung von IR-Pulsen durch Ausblenden mit einer NaCl-Scheibe wurde ein Reflektionsgrad von 7 % angenommen.

B.4.4. BERECHNUNG VON ABSORBIERTEN ENERGIEN

B.4.4.1. ABSORBIERTE ENERGIEN BEI STATIONÄRER ANREGUNG

Anhand der folgenden skizzierten Meßzelle mit den Fenstern F_1 und F_2 sowie der Intensität des einfallenden Lichts I_0 soll die Berechnung der effektiven Lichtintensität erläutert werden.



Da bei der aktinometrischen Bestimmung der Lichtintensität die Ferrioxalat-Lösung über 99% des UV-Lichts im untersuchten Wellenlängenbereich (382-308 nm) absorbiert, spielt die Reflektion des Lichts am Ausgangsfenster F_2 der Aktinometerzelle keine Rolle. Die Probe sieht in diesem Fall nur die Lichtintensität I_1 nach dem Eingangsfenster F_1 . Bei der Propinal-Photolyse hingegen wird nur ein geringer Teil des Lichts beim Durchgang durch die Photolysezelle absorbiert (< 10% bei 1 torr Substanzdruck in der 60 cm Zelle), so daß ein erheblicher Teil des Lichts (8% von I_2) auf die Probe zurückgestreut werden kann. Bei der Berechnung der effektiven Lichtintensität bei der Propinal-Photolyse wurde angenommen, daß dieser reflektierte Teil vollständig in Richtung der Probe zurückreflektiert wird und gemäß dem

Absorptionsquerschnitt absorbiert werden kann. Die effektive Lichtintensität errechnet sich somit aus:

$$I_0^{\text{eff}} = I_1 + 0.08 \cdot I_1 \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot l} \quad (\text{B2})$$

Die absorbierte Intensität ergibt sich aus dem Lambert/Beer'schen Gesetz:

$$I_{\text{abs}} = I_0^{\text{eff}} \cdot (1 - e^{-\sigma \cdot n_{\text{P},T} \cdot \bar{p} \cdot l}) \quad (\text{B3})$$

Hierbei sind:

I_1 = mit Ferrioxalat bestimmte absolute Lichtintensität

σ = Absorptionsquerschnitt

n = Teilchendichte

= $n_{\text{P},T} \cdot \bar{p}$, mit $n_{\text{P},T} = 3.24 \cdot 10^{16}$ Teilchen/(cm³·torr)
und p = Druck

l = Weglänge der Photolysezelle

$\bar{p}$ = effektiver Substanzdruck während der Photolyse.

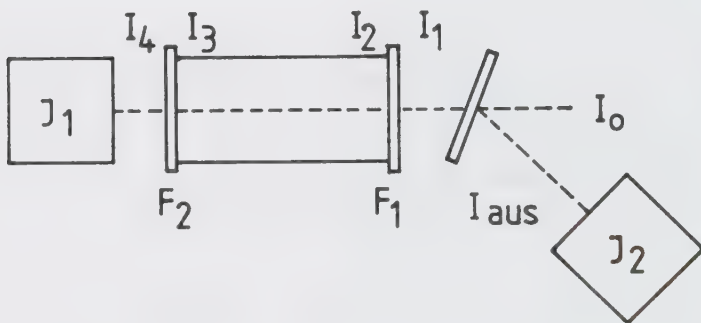
Da die Umsätze bei < 10 % lagen, konnte die exponentielle Abnahme des Substanzdrucks während der Photolyse aus dem Anfangsdruck P_0 von Propinal und dem erhaltenen CO-Partialdruck als Maß des Umsatzes durch die lineare Abhängigkeit

$$\bar{p} = P_0 - P_{\text{CO}}/2 \quad (\text{B4})$$

ersetzt werden.

B,4,4,2. ABSORBIERTE ENERGIEN BEI UV-LASERANREGUNG

In Analogie zur Auswertung bei der Photolyse mit stationärer Bestrahlung wurden bei der Photolyse mit UV-Laseranregung die Reflektionskoeffizienten der Zellfenster und der Auskoppelscheibe in die Berechnung der effektiven Lichtintensität einbezogen. Zur Verdeutlichung sei die folgende Skizze herangezogen:



Mit einem reflektierten Anteil des UV-Lichts von 8% pro Zellfenster und 7.1% an der Auskoppelscheibe zur Energiemessung mit dem Energiedetektor J_2 gilt:

$$I_1 = 13.1 \cdot I_{aus} \quad (B5)$$

$$I_4 = 0.85 \cdot I_1 \cdot e^{-\sigma \cdot n_p \cdot T \cdot p \cdot l} \quad (B6)$$

Wie bei der stationären Bestrahlung wird auch hier angenommen, daß der am Zellausgangsfenster F_2 reflektierte Teil des Lichtes (8% von I_3) quantitativ auf die Probe zurückgestreut wird.

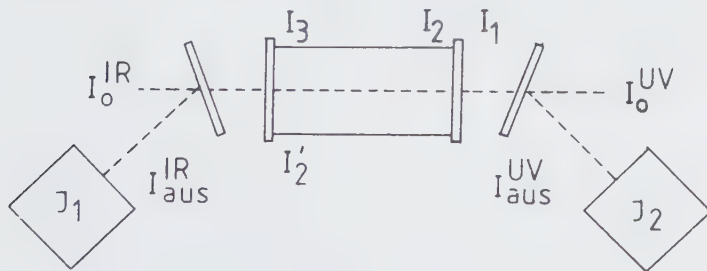
Bezogen auf I_1 ergibt sich die absorbierte Intensität aus:

$$I_{\text{abs}} = I_1 \cdot (1 - e^{-\sigma \cdot n_{P,T} \cdot \bar{P} \cdot l}) \cdot (0.92 + 0.074 \cdot e^{-\sigma \cdot n_{P,T} \cdot \bar{P} \cdot l}) \quad (\text{B7})$$

Aus den Anzeigen der beiden Energiedetektoren J_1 und J_2 konnte die Lichtintensität I_1 auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt werden. Die Abweichung des Mittelwerts beider Ergebnisse war $< 5\%$.

B.4.4.3. ABSORBIERTE ENERGIEN BEI DOPPELANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

Die Bestimmung der absorbierten UV-Photonen erfolgte analog zu der in Abschnitt (B.4.4.2.) beschriebenen Methode. Die Photolysezone für diese Doppelanregung war beidseitig mit NaCl-Scheiben bestückt. Der Reflektionsgrad und der Transmissionsgrad der NaCl-Scheiben im UV wurden gemessen und betrugen 0.02 bzw. 0.86.



Für die absorbierten UV-Photonen gilt daher:

$$I_1 = 13.1 \cdot I_{\text{aus}}^{\text{UV}}$$

$$I_{\text{abs}}^{\text{UV}} = I_1 \cdot (1 - e^{-\sigma_{\text{UV}} \cdot n_{\text{P},T} \cdot \bar{P} \cdot l})$$

$$\cdot (0.86 + 0.02 \cdot 0.86 \cdot e^{-\sigma_{\text{UV}} \cdot n_{\text{P},T} \cdot \bar{P} \cdot l})$$
(B8)

Bei der Berechnung der absorbierten IR-Energie wurde ein Reflektionsgrad von 7 % der auskoppelnden NaCl-Scheibe angesetzt. Somit gilt für die IR-Energie:

$$I_2' = 12.3 \cdot I_{\text{aus}}^{\text{IR}}$$

$$I_{\text{abs}}^{\text{IR}} = I_2' \cdot (1 - e^{-\sigma_{\text{IR}} \cdot n_{\text{P},T} \cdot \bar{P} \cdot l})$$
(B9)
(B10)

Eine Berücksichtigung der am Zellausgangsfenster reflektierten Energie erfolgte nicht. Der dadurch verursachte mögliche Fehler liegt mit < 5% in der absorbierten Energie innerhalb des Meßfehlers der Energiebestimmung.

B.4.5. ANALYTIK

Zum Nachweis von Propinal und seiner Photolyseprodukte wurden IR-Spektroskopie, Gaschromatographie, Restgasanalytik und Massenspektroskopie angewandt. Die quantitativen Messungen erfolgten mit den drei erstgenannten Methoden, während die Massenspektroskopie nur zu qualitativen Bestimmungen herangezogen wurde.

B.4.5.1. MASSENSPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS

In Abb.(B10) ist das Massenspektrum von Propinal dargestellt. Es ist gekennzeichnet durch einen Molekülpeak bei der Masse $m/e = 54$ und den Basispeak bei $m/e = 53$.

Zur Analyse der Photoprodukte wurde eine Probe von Propinal (1 torr) mit der 1600 W Xenon-Lampe ohne Monochromator bestrahlt, um ausreichenden Umsatz zu erhalten. Das Massenspektrum dieser Probe nach Photolyse ist in Abb.(B11a) zu sehen. Von diesem Spektrum wurde das Fragmentierungsmuster von Propinal nach Normierung bei Masse 53 abgezogen, so daß Abb.(11b) das Spektrum der Photolyseprodukte darstellt. Nach Normierung bei Masse 26 konnte das Acetylen-Fragmentierungsmuster abgezogen werden. Das Resultat in Abb.(11c) zeigt ein Restprodukt der Masse $m/e = 28$, das CO zugeordnet wurde. Da die Photolyse in einer leckfreien Vollquarzzelle erfolgte, konnte ein signifikanter Anteil von N_2 aus der Luft, der ebenfalls die Masse 28 aufweist, ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis bedeutete, daß bei der Photolyse von 1.0 torr Propinal als Produkte CO und Acetylen auftraten. CO war somit das einzige Produkt, das bei 77 K nicht ausgefroren werden konnte, und es ergab sich dadurch die Möglichkeit, CO als Restgas nach Ausfrieren aller kondensierbaren Gase nachzuweisen.

B.4.5.2. CO-NACHWEIS

Die Anordnung zur Bestimmung von CO als Restdruck ist in Abb.(B12) dargestellt. Nach der Photolyse wurden die kondensierbaren Anteile des Zellinhalts in einem an der Zelle angeblasenen Kühlfinger eingefroren. Der Restdruck wurde anschließend durch Expansion in das Meßvolumen V_m mit dem angeschlossenen Baratron-Druckmeßkopf (BMK) bestimmt. Das Volumen V_m konnte bis unmittelbar vor der Messung

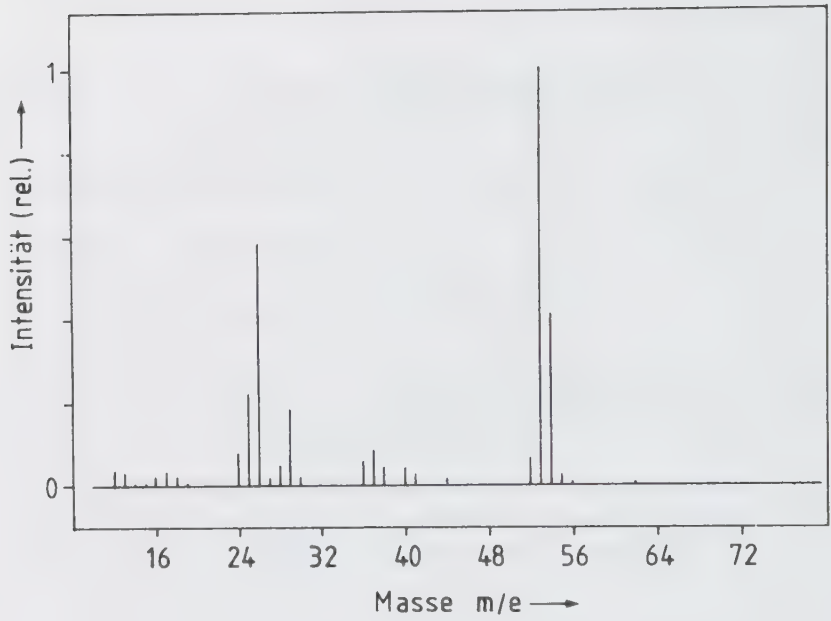


Abb.B10: Massenspektrum von Propinal bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

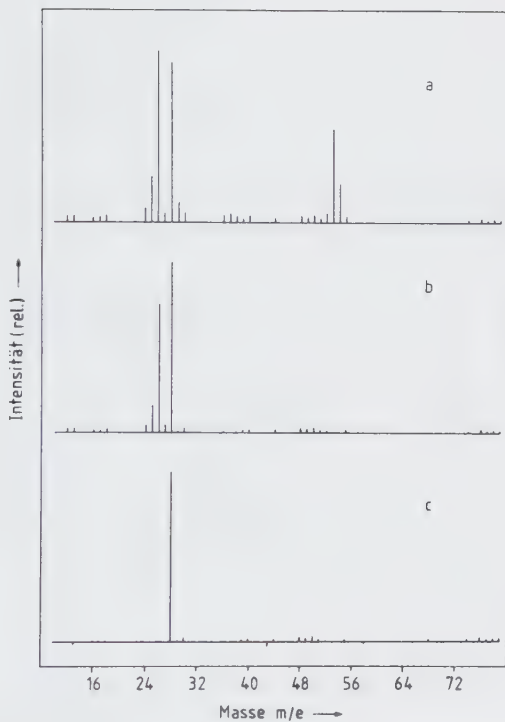


Abb.B11: Massenspektroskopische Analyse der Photoprodukte von Propinal:

- a) Photolysegemisch
- b) Photolysegemisch nach Abzug des Propinal-Massenspektrums
- c) Photolysegemisch nach Abzug der Massenspektren von Propinal und Acetylen.

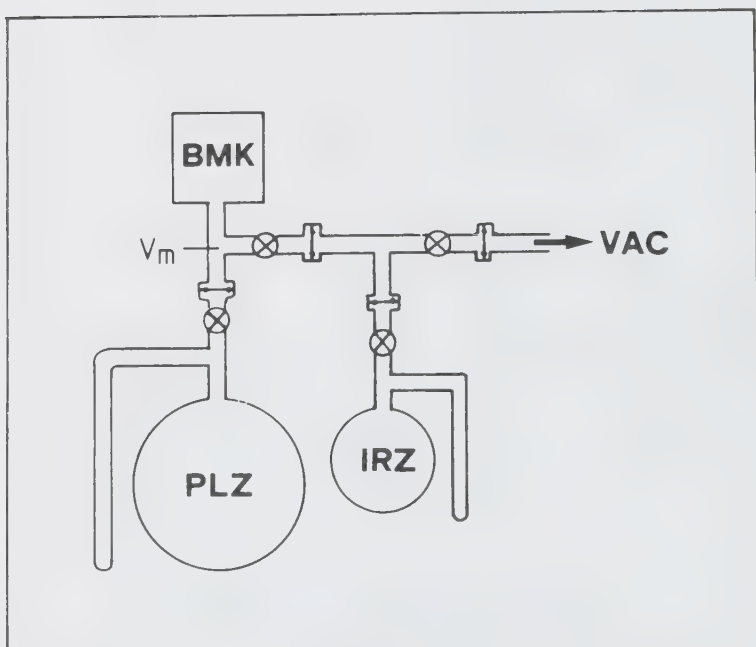


Abb.B12: Anordnung zur quantitativen Bestimmung von Propinal und der Photolyseprodukte CO und Acetylen.

PLZ : Photolysezelle

IRZ : IR-Zelle zum Nachweis von Propinal und Acetylen durch IR-Spektroskopie

BMK : Baratron-Druckmeßkopf

V_m : zusätzliches Volumenteil bei der Bestimmung von CO durch Expansion aus der Photolysezelle

ausgepumpt werden, so daß in Verbindung mit der vernachlässigbaren Leckrate der Photolysezelle die Leckrate des Analysesystems keinen Einfluß auf den Restdruck haben konnte.

Zwei Korrekturfaktoren fanden Berücksichtigung:

Einmal die Volumenänderung durch die Expansion in das Meßvolumen, dann die Druckabnahme durch das Abkühlen des CO-Gases, die zwangsläufig bei dem Ausfrieren der kondensierbaren Gase eintrat. Beide Faktoren wurden mit CO in separaten Meßreihen ermittelt. Für die 60 cm Vollquarzzelle ergab sich eine Korrektur von 4%, um aus dem gemessenen Druck unter den Analysebedingungen den Druck bei Raumtemperatur in der Photolysezelle zu errechnen. Bei der 120 cm Zelle betrug die Korrektur 2%.

Als Druckmeßgerät dienten entweder ein Baratron PDR C1A mit unthermostatisiertem Meßkopf oder ein thermostatisiertes Baratron 170 M6B, deren Anzeigen im Druckbereich dieser Experimente nicht mehr als 5% voneinander differierten.

B.4.5.3. NACHWEIS FÜR ACETYLEN UND PROPINAL

B.4.5.3.1. IR-ANALYTIK

Nach der Restdruck-Analyse wurde der Zellinhalt in eine IR-Zelle umkondensiert und ein IR-Spektrum aufgenommen. Das IR-Spektrometer PE 177 war auf eine Auflösung eingestellt, die zwischen 1.6 cm^{-1} und 3 cm^{-1} für die Wellenzahlen 1000 cm^{-1} bzw. 3000 cm^{-1} lag. Aus den Spektren lassen sich durch Vermessen der Bandenintensitäten von Propinal und Acetylen und den jeweiligen Absorptionsquerschnitten die Partialdrucke bestimmen und mit den bekannten Volumenverhältnissen auf die Partialdrucke in der Photolysezelle umrechnen. Für Propinal wurde die ν_3 -Bande bei 2106 cm^{-1} mit einem IR-Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{IR}} = 2.18 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ im Bandenzentrum ausgewertet.

Bei Propinal α -D war es die ν_1 -Bande mit $\sigma_{\text{IR}} = 1.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ im Zentrum der Bande bei 3326 cm^{-1} . Acetylen C_2H_2 zeigte unter diesen experimentellen Bedingungen nur eine einzige Absorptionsbande bei 729 cm^{-1} . Eine nicht geklärte Beobachtung war, daß die IR-Absorption dieser Bande bei Zumischung von Propinal vom entsprechenden Propinaldruck abhing. Eine gaschromatographische Analyse mit Heptan als Standard ergab, daß durch die Propinalzumischung der Partialdruck von Acetylen nicht erhöht wurde (wie es z.B. durch Desorption von der Zelloberfläche möglich wäre), obwohl die IR-Absorption anstieg. Diese Erscheinung war nicht auf Propinal als Zusatzgas beschränkt, sie konnte auch bei Zugabe von Luft beobachtet werden. Um die Erhöhung der Acetylenabsorption im IR zu berücksichtigen, wurden Eichkurven mit verschiedenen Partialdrucken von Acetylen und Propinal aufgenommen, deren Verlauf in Abb.B13 gezeigt ist. Die Nichtlinearität der Kurven in Abb.B13 hat ihre Ursache wahrscheinlich in der zu geringen Auflösung des Spektrometers relativ zur Linienbreite der C_2H_2 -Absorptionsbande.

Durch Auswerten der IR-Spektren nach den Photolyseexperimenten mußte also zuerst der Propinaldruck ausgerechnet werden, so daß aus dem Intensitätsverhältnis I_0/I der C_2H_2 -Absorptionsbande und dem Propinaldruck aus Abb.B13 der entsprechende Acetylenpartialdruck entnommen werden konnte.

B.4.5.3.2. GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE

Zusätzlich zur IR-Diagnostik wurde Acetylen mit einer weiteren Methode nachgewiesen, indem nach Aufnahme des IR-Spektrums eine gaschromatographische Analyse erfolgte. Zur Trennung von Propinal und Acetylen mußte die Chromatographiesäule auf ca. -15°C abgekühlt werden. Da das Meßsystem mit einem Flammenionisations-Detektor ausgerüstet war, konnte CO aufgrund seines hohen Ionisationspotentials nicht nach-

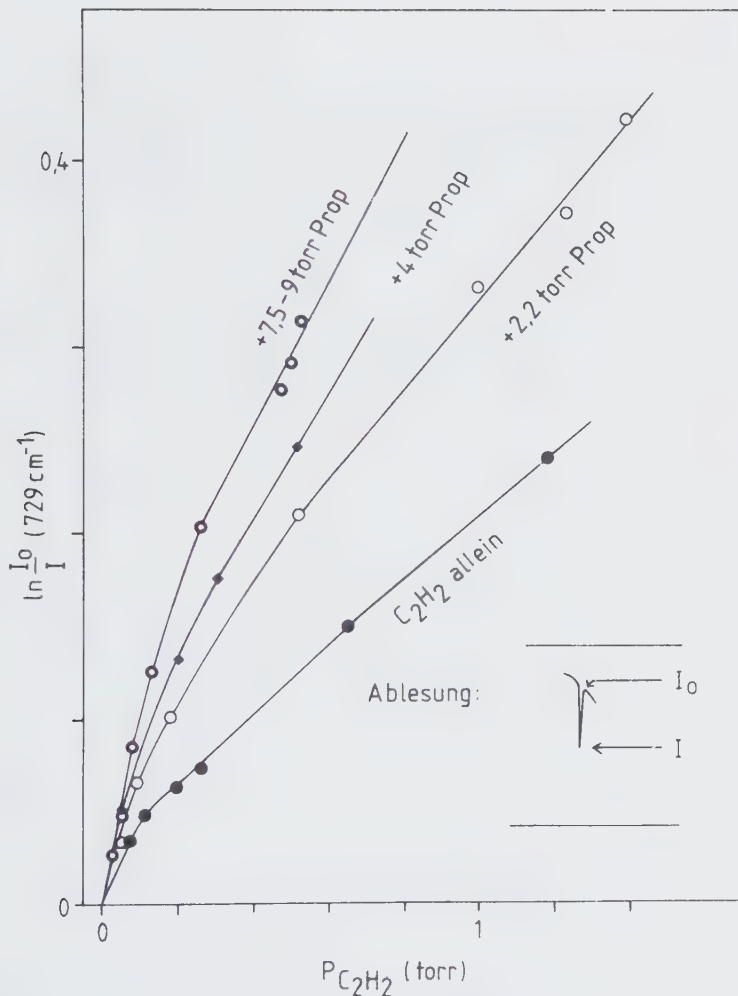


Abb.B13: Abhängigkeit der IR-Absorption von Acetylen (C_2H_2) bei 729 cm^{-1} vom zugemischten Propional-Partialdruck. Die Meßpunkte der Ablesung der Bandenintensitäten I, I_0 sind aus dem Insert ersichtlich.

gewiesen werden. Die Integrale der GC-Banden führten zu Flächenverhältnissen von Propinal zu Acetylen, die mit einem Eichfaktor in Druckverhältnisse umgerechnet wurden. Dieser Eichfaktor wurde unter Bedingungen gemessen, die in der Photolysezelle einem Propinal-Partialdruck von 125 mtorr - 1.0 torr und einem C_2H_2 -Partialdruck von 15 - 80 mtorr entsprachen. Der Fehler des Eichfaktors betrug $\pm 10\%$. Aus diesem Druckverhältnis Propinal/ C_2H_2 konnte mit dem IR-spektroskopisch bestimmten Propinaldruck der Acetylen-Partialdruck errechnet werden. Die Übereinstimmung der mit der IR- und der GC-Analyse ermittelten Acetylendrucke war innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ gegeben. Zur Berechnung der Photochemie-Quantenausbeuten wurde zur Verkleinerung dieses Fehlers der Mittelwert der Ergebnisse beider Methoden benutzt.

Die bei der Photolyse von deuteriertem Propinal entstehenden Acetylene C_2HD und C_2D_2 absorbieren im IR am stärksten unterhalb von 600 cm^{-1} , der Transparenzgrenze der NaCl-Fenster. Versuche mit KBr-Fenstern, die eine Durchlässigkeit bis 350 cm^{-1} gewährleisten, Absorptionsbanden von C_2HD und C_2D_2 bei 519 cm^{-1} bzw. 539 cm^{-1} (96) zu erfassen, ergaben nur eine geringe nicht auswertbare Bandenintensität. Diese Versuche wurden mit einem IR-Spektrometer PE 510 B durchgeführt.

Die Partialdrucke von C_2HD und C_2D_2 stützten sich daher nur auf die GC-Auswertung. Der Eichfaktor für die Umrechnung der Flächenverhältnisse in die Druckverhältnisse wurde vom System Propinal/ C_2H_2 übernommen, da das Ionisationspotential der Substanzen von der Deuterierung nahezu unabhängig ist.

B.4.6. BERECHNUNG VON PHOTOCHEMIE-QUANTENAUSBEUTEN

Photochemiequantenausbeuten sind als Verhältnis der produzierten Teilchenzahl (bzw. bei Zersetzungsquantenausbeuten der Zahl an zersetzten Teilchen des Edukts) und der absorbierten Photonenzahl definiert.

Entsprechend dem Partialdruck p_i der Photoprodukte (bzw. der Druckdifferenz des Edukts Δp vor und nach der Photolyse) ergibt sich die Teilchenzahl N aus der Teilchendichte n und dem Zellvolumen aus

$$N_i = n_{p,T} \cdot p_i \cdot V \quad (B11)$$

Mit der normierten Teilchendichte $n_{p,T} = 3.24 \cdot 10^{16}$ Teilchen/($\text{cm}^3 \cdot \text{torr}$) bei 22°C und den Werten für die absorbierte Photonenzahl I_{abs} aus dem Abschnitt B.4.4. wurden die Photochemiequantenausbeuten nach

$$QY = \frac{N}{I_{\text{abs}}} \quad (B12)$$

errechnet.

B.4.7. BESTIMMUNG VON INTERSYSTEM CROSSING-QUANTENAUSBEUTEN $\Phi_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1)$ BEI PROPINAL

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten des Intersystem Crossings $\Phi_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1)$ von Propinal wurde die Methode der Energieübertragung auf Biacetyl angewandt (97,98), dessen Phosphoreszenz beobachtet werden konnte. Eine Mischung von 500 mtorr Propinal und 200 mtorr Biacetyl wurde im Bereich $\lambda = 475 - 312$ nm mit einer Auflösung von 2 Å angeregt, und die Phosphoreszenzemission von Biacetyl bei 561 nm gemessen.

Ein solches Energieübertragungsspektrum ist in Abb.B14 gezeigt. Die Emission bei Anregungsenergien von 22000 - 26000 cm^{-1} geht auf direkte Biacetylabsorption zurück, während im Bereich 26000 - 32000 cm^{-1} die Absorption von Propinal dominiert ($\epsilon_{\text{Biac}} < 2 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$), dessen Triplettenergie auf den Biacetyl-Triplett übertragen wird.

Für nichtüberlappende Anregungsbereiche zwischen Propinal und Biacetyl konnte die Intersystem Crossing-Quantenausbeute $\Phi_{\text{ISC}}(\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1)$ von Propinal nach der Formel

$$\Phi_{\text{ISC}}^{\text{P}}(\lambda) = \frac{I_{\text{EM}}^{\text{P}}(\lambda) \cdot I_{\text{O}}(\lambda_1) \cdot \sigma_{\text{B}}(\lambda_1) \cdot p_{\text{B}}}{I_{\text{EM}}^{\text{B}}(\lambda_1) \cdot I_{\text{O}}(\lambda) \cdot \sigma_{\text{P}}(\lambda) \cdot p_{\text{P}}} \cdot \frac{k_{\text{m}}^{\text{TP}}}{k_{\text{ET}} \cdot p_{\text{B}}} \cdot \Phi_{\text{ISC}}^{\text{B}} \quad (\text{B13})$$

berechnet werden. Hierbei ist:

$I_{\text{EM}}^{\text{P}}(\lambda)$, $I_{\text{EM}}^{\text{B}}(\lambda_1)$: Intensität der von Propinal induzierten Emission von Biacetyl an der Wellenlänge λ bzw. der direkten Emission von Biacetyl an der fixen Wellenlänge λ_1

I_{O} : Intensität des Anregungslichts

σ_i , p_i : Absorptionsquerschnitte bzw. Partialdrucke von Propinal und Biacetyl

k_{m}^{TP} : gemessene Zerfallsrate des Triplettzustands von Propinal unter Zusatz von Biacetyl

k_{ET} : Rate der Energieübertragung von Propinal auf Biacetyl

$\Phi_{\text{ISC}}^{\text{B}}$: Intersystem Crossing-Quantenausbeute ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$) von Biacetyl

In der Formel (B13) wurde vorausgesetzt, daß die Phosphoreffizienz von Biacetyl bei der Population des Triplets nach direkter S_1 -Absorption von Biacetyl und bei Population des Triplets durch Energieübertragung von Propinal gleich ist. Zudem wurde die absorbierte Intensität $I_{abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-\sigma \cdot n \cdot l})$ durch $I_{abs} = I_0 \cdot \sigma \cdot n \cdot l$ angenähert, wodurch diese Formel auf geringe absorbierte Intensitäten beschränkt ist.

Für Biacetyl wurde ein Absorptionsquerschnitt $\sigma_B = 6.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\epsilon = 16 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ (99), bei einer Anregungswellenlänge von 431 nm und eine Quantenausbeute $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 0.98$ (101,102) benutzt. Die Absorptionsquerschnitte von Propinal wurden aus einem mit gleicher Auflösung aufgenommenen Absorptionsspektrum bei 3 - 4 torr Propinaldruck ausgerechnet.

Zur Korrektur der Wellenlängenabhängigkeit der Lichtintensität wurde zwischen 24000 cm^{-1} und 32000 cm^{-1} eine apparateigene Korrekturkurve verwendet.

Der Gesamtbereich der Anregungsspektren, insbesondere der Bereich der direkten Biacetylabsorption, war durch diese Korrekturkurve jedoch nicht abgedeckt. Zur Bestimmung des Verhältnisses der Lichtintensitäten im Bereich der Biacetylabsorption und der Propinalabsorption wurde ein Eichfaktor übernommen, der an den zwei Wellenlängen 425 nm (Biacetylanregung) und 354 nm aus einer Normierung der Quantenausbeuten $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1$ von Benzaldehyd im System Benzaldehyd/Biacetyl resultierte (100).

Die Bestimmung der Energieübertragungsrate k_{ET} erfolgte mit einem Biacetyl Druck von ca. 20 mtorr und einem Propinaldruck von ca. 900 mtorr. Die gemessene Triplettzerfallsrate k_m von Propinal setzte sich unter diesen Bedingungen zusammen aus:

$$k_m^{TP} = k_o + k_{SQ} \cdot p_{Prop} + k_{ET} \cdot p_{Biac} \quad (B14)$$

wobei k_o die stoßfreie Zerfallsrate und k_{SQ} die Selbstlöschrates von Propinal darstellen. Mit $k_o = 3.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{SQ} = 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ wurde $k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ in Zusammenarbeit mit Dr. Brühlmann ermittelt.

Aus der Formel

$$\sigma = \frac{k}{N} \cdot \left(\frac{4 \cdot \mu}{8 \cdot R \cdot T} \right)^{1/2} \quad (\text{B15})$$

konnte der Übertragungsquerschnitt σ errechnet werden. Mit der reduzierten Masse μ in (g), der Rate k in ($\text{s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$) ergibt sich $\sigma(\text{\AA}^2) = 2.11 \cdot 10^{-5} \cdot (\mu/T)^{1/2} \cdot k$.

Für die Energieübertragung von Propinal auf Biacetyl wurde mit $k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ein Energieübertragungsquerschnitt $\sigma = 12 \text{ \AA}^2$ erhalten.

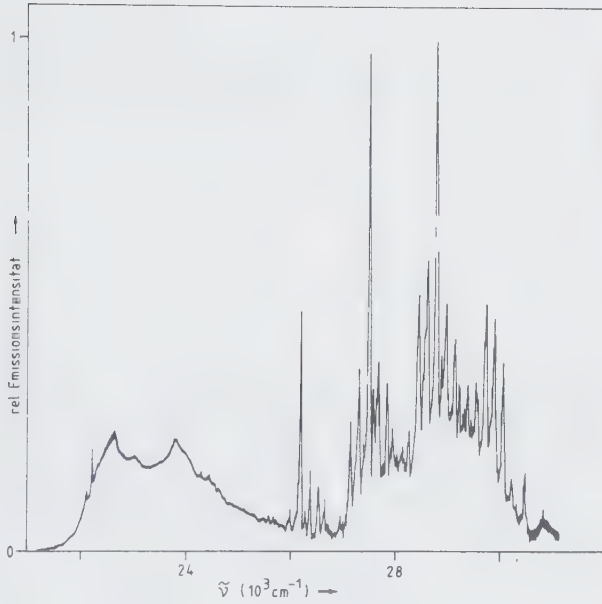


Abb.B14: Energietransfer-Anregungsspektrum von 500 mtorr Propinal und 200 mtorr Biacetyl.
Anregungsbandbreite: 2 Å.
Beobachtungswellenlänge: 561 nm (Phosphores-
zenz von Biacetyl).

C. RESULTATE

C.1. ABSORPTIONSSPEKTRUM VON PROPINAL

Ein gut aufgelöstes Absorptionsspektrum von Propinal ist in Abb.C1 wiedergegeben. Das Spektrum ist charakterisiert durch eine O-O-Bande bei 382.2 nm (26163 cm^{-1}) und intensiven Schwingungsbanden, die eine Progression der ν_4 -(CO)-Mode im S_1 (mit $h \cdot \nu \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) darstellen. Eine detaillierte Analyse der Schwingungsbanden ist in der Literatur gegeben (45,74). Die Absorptionsquerschnitte dieses $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs sind erwartungsgemäß nicht groß. Bei einer spektralen Bandbreite von $2 \text{ \AA}$ sind die Absorptionsquerschnitte aus Tab.C7 ersichtlich.

C.2. TRIPLETTZERFALL BEI THERMISCHER AUFHEIZUNG

Innerhalb eines Temperaturintervalls von 295 K - 430 K wurde bei einem Propinaldruck von 0.5 torr bis 2.0 torr der Phosphoreszenzzerfall beobachtet. Zum Vergleich zwischen Propinal und Propinal α -D erfolgten mit dem deuterierten Isotop Messungen bei 1.0 torr im Temperaturbereich 295 K - 400 K (siehe Abb.C5). Alle Zerfälle konnten mit einer einfachen Exponentialfunktion

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-k_m \cdot t} \quad (C1)$$

angepaßt und die Zerfallsrate k_m bestimmt werden.

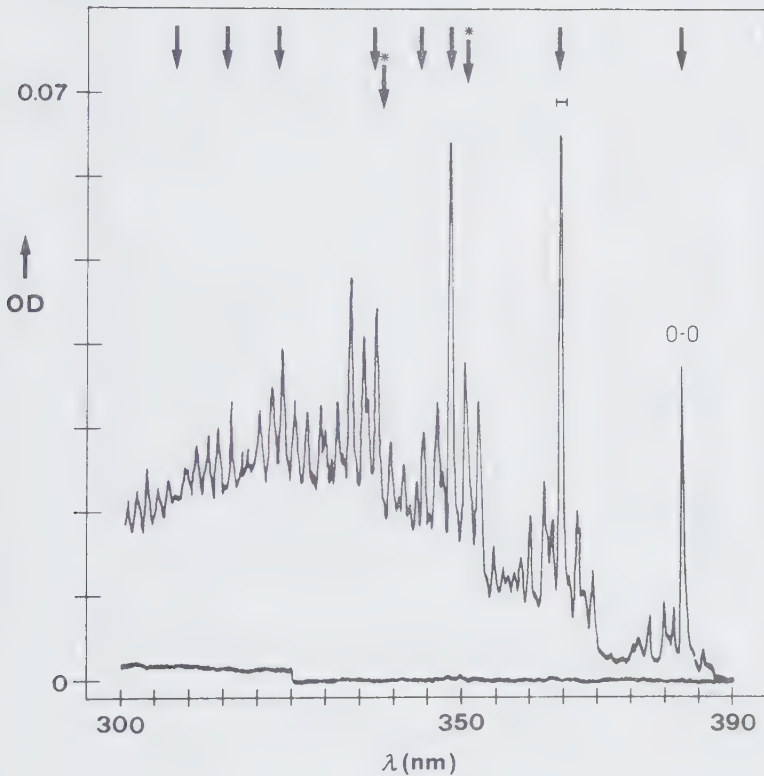


Abb.C1: Absorptionsspektrum von Propinal.

Optische Dichte bei einem Propinaldruck von 4.1 torr, einer optischen Weglänge von 10 cm und einer spektralen Bandbreite von 2 Å. Die Photolysewellenlängen der stationären Bestrahlung sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, die Laserwellenlängen 337 nm und 351 nm zusätzlich mit *. Die Bestrahlungsbandbreite der stationären Photolyse ist mit H eingetragen.

Die Abhängigkeit dieser gemessenen Zerfallskonstanten k_m von der Teilchendichte n und der Temperatur T ist aus Abb.C2 ersichtlich. Da die Triplettmoleküle unter diesen Druckbedingungen vor der Emission bereits badequibriert sind, setzt sich die Rate k_m zusammen aus:

$$k_m = k_T + k_{SQ} \cdot n \quad (C2)$$

k_T ist in der Stern-Vollmer-Darstellung (Abb.C2) die auf die Teilchendichte $n = 0$ (bzw. den Druck $p = 0$) extrapolierte 'stoßfreie' Zerfallsrate, die sowohl die strahlenden als auch die nichtstrahlenden Zerfallskomponenten beinhaltet. $k_{SQ} \cdot n$ stellt die bimolekulare Selbstlöschrates pseudo erster Ordnung zwischen den Triplettmolekülen und den Badmolekülen mit der Teilchendichte n dar. Aus der Auftragung k_m gegen die Teilchendichte n läßt sich k_T als Ordinatenabschnitt für $n = 0$ und k_{SQ} als Steigung der Geraden entnehmen. In Abb.C3 sind diese Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen. Aus der Geschwindigkeitskonstanten k_{SQ} in Abb.C3 kann der Reaktionsquerschnitt dieses Energieübertragungsprozesses abgeleitet werden.

Die Stoßtheorie liefert für die Reaktionsrate k_R eines Teilchens A (z.B. eines Triplettmoleküls) mit Teilchen B (z.B. Badmolekülen) :

$$k_R = \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot n_B \cdot \sigma_R \quad (C3)$$

n_B = Dichte der B-Teilchen, μ = reduzierte Masse der stoßenden Teilchen. Mit μ in (g) und k_{SQ} in ($s^{-1} cm^3$) ergibt sich ein Reaktionsquerschnitt der Triplettlösung:

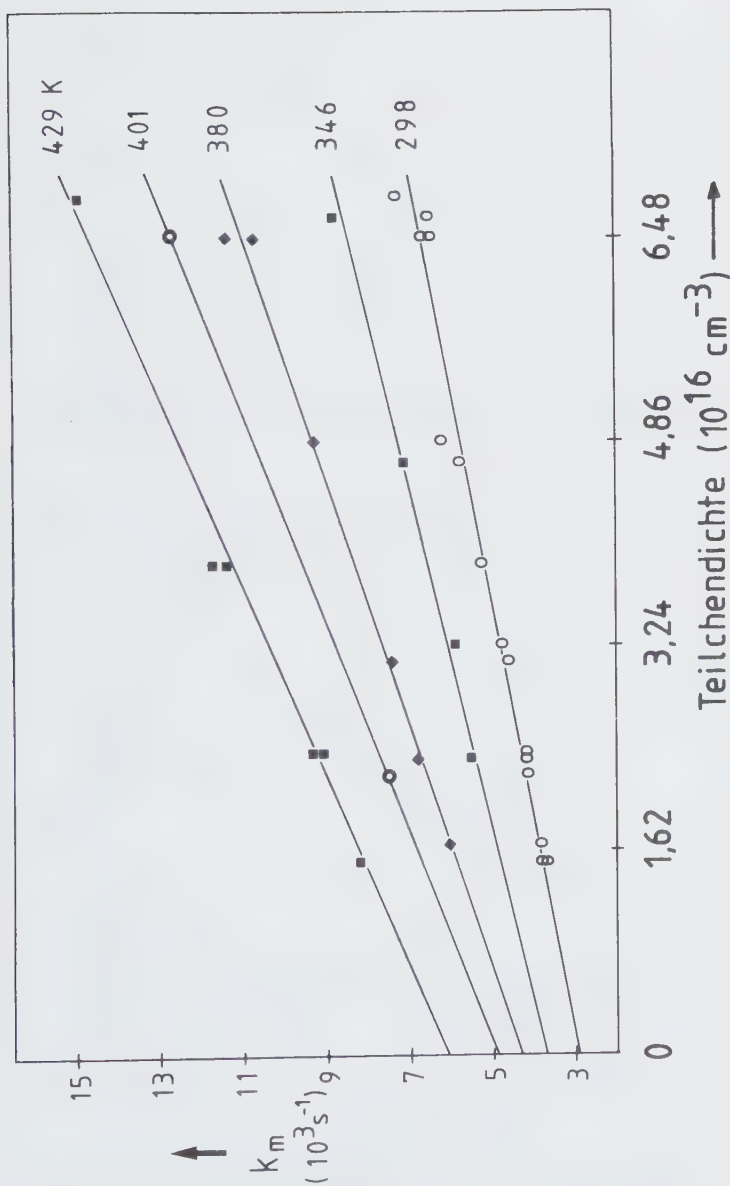


Abb.C2: Abhängigkeit der Tripletzerfallsraten k_m bei stationärer isochorer Aufheizung von der Temperatur und der Teilchendichte.

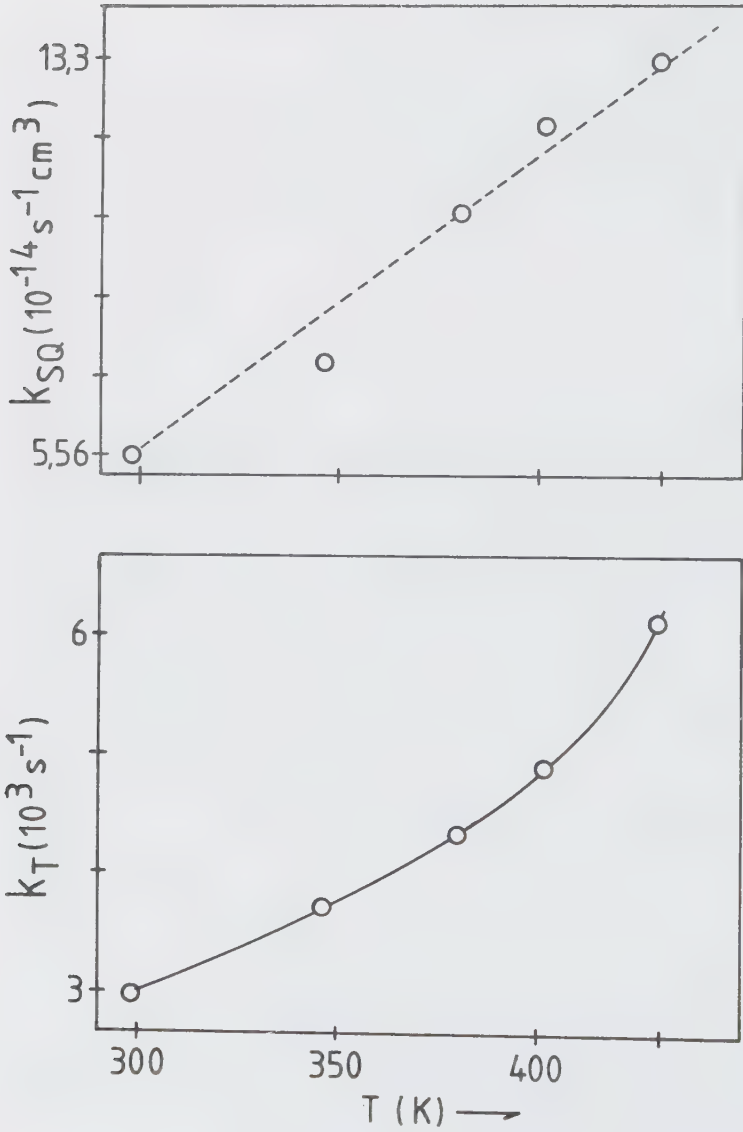


Abb.C3: Temperaturverlauf der teilchendichtenabhängigen und teilchendichtenunabhängigen Tripletzerfallsraten k_{SQ} bzw. k_T bei stationärer isochorer Aufheizung von Propinal

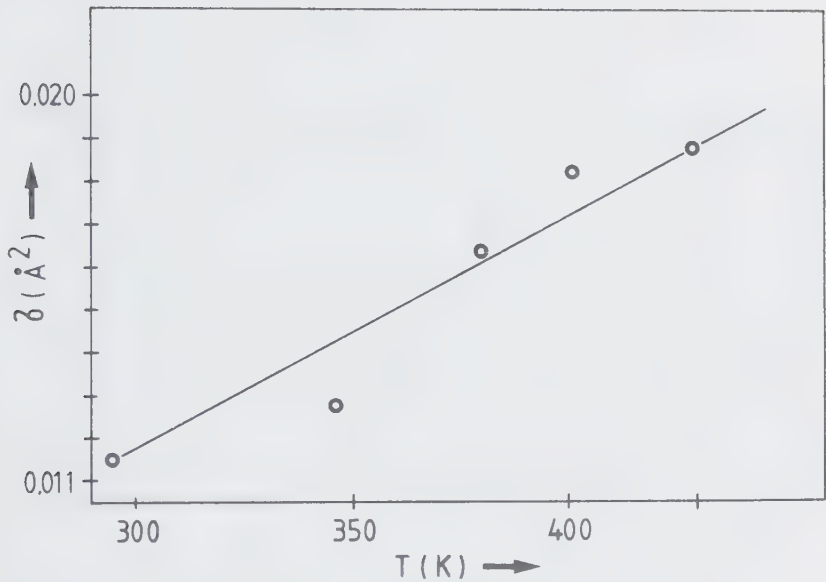


Abb.C4: Temperaturverlauf des stoßzahlkorrigierten Reaktionsquerschnitts σ_{SQ} der Triplettselflöschung von Propinal

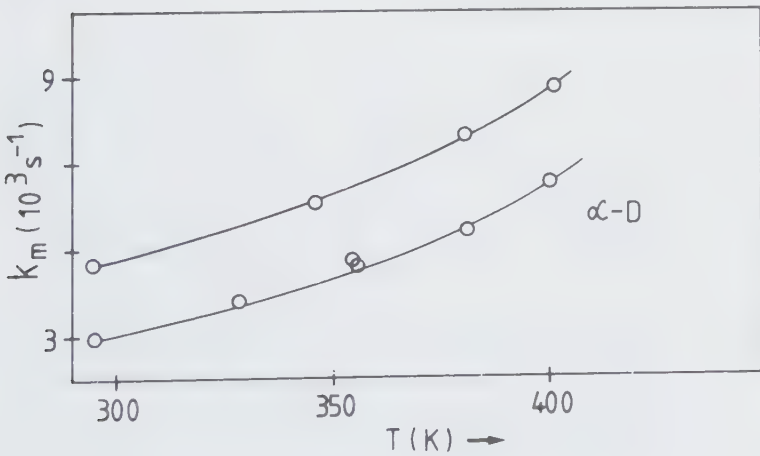


Abb.C5: Vergleich des Temperaturverlaufs der Triplettzerfallsraten k_m von Propinal und Propinal $\alpha\text{-D}$ (Druck bei 295 K: 1 torr) bei stationärer isochorer Aufheizung

$$\sigma_{SQ}(\text{cm}^2) = 6.87 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{T}} \cdot k_{SQ} \quad (C4)$$

bzw.

$$\sigma_{SQ}(\text{\AA}^2) = 6.87 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{T}} \cdot k_{SQ}$$

Beim isochoren Aufheizen bleibt zwar die Teilchendichte n konstant, die Stoßzahl der Moleküle erhöht sich jedoch um den Faktor $\sqrt{T/295}$. Aus diesem Grund wurde der Term k_{SQ} (s^{-1}cm^3) ersetzt durch $k_{SQ} \cdot \sqrt{295/T}$, so daß stoßzahlkorrigierte Lösquerschnitte nach der Formel:

$$\sigma_{SQ}(\text{\AA}^2)(T) = 6.87 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{T}} \cdot \sqrt{\frac{295}{T}} \cdot k_{SQ} \quad (C5)$$

erhalten wurden (siehe Abb.C4).

C.3. TRIPLETTZERFALL BEI DOPPELANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

C.3.1. SPEKTRAL AUFGELOSTE MESSUNGEN

C.3.1.1. EMISSIONSSPEKTREN

Um einen Eindruck vom zeitlichen Profil eines Zerfalls nach UV-Anregung mit nachfolgendem IR-Puls zu gewinnen, sei zuerst auf ein spektral nicht dispergiert (d.h. ohne Monochromator) gemessenes Zerfallsmuster verwiesen (Abb.C10). Man erkennt zu Beginn einen normalen Phosphoreszenzzerfall. Nach Einwirken der Störung durch den IR-Puls tritt eine Erhöhung der Emissionsintensität (Spike) auf, gefolgt von einem beschleunigten Zerfall. In ähnlicher Weise trat ein solches Muster auch bei den meisten spektral aufgelösten Messungen auf. Die gemessenen Spektren resultieren aus einer punkweisen Aufnahme der maximalen Emissionsintensität (an der untersuchten Wellenlänge) einmal des ungestörten Anfangsteils und des darauffolgenden Spikes.

Jeder Meßpunkt war der Mittelwert aus 3 - 15 Einzelmessungen. Die geringe Auflösung dieser Spektren war bedingt durch die geringe Emissionsintensität und die dadurch notwendigen großen Monochromatorschlitzbreiten. Sie betrug nur $\text{ca.} \pm 5 \text{ nm}$. Die gestörten Spektren in Abb.C6 und Abb.C7 sind normiert auf das ungestörte Phosphoreszenzspektrum und korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit des Detektorsystems. Diese Korrekturfaktoren wurden im Vergleich mit einem korrigierten Phosphoreszenz-Emissionsspektrum, aufgenommen bei maximaler Schlitzbreite und einer Auflösung von 1.5 nm , an der Spektroapparatur ermittelt.

Das ungestörte Emissionsspektrum von Propinal in Abb.C6 ist gekennzeichnet durch die O-O-Bande bei 24127 cm^{-1} (51,52) und die starke Progression der ν_4 -Schwingung (C=O Streckschwingung mit $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) bis zum vierten Oberton. Die gestörten Spektren zeigen ebenfalls Maxima an den Wellenlängen dieser C=O Progression. Darüber hinaus ist eine Blauverschiebung der Emission bis zu einer Energie von 28500 cm^{-1} zu beobachten, begleitet von neuen Banden an den Wellenlängen zwischen den Banden der bei Raumtemperatur zu erhaltenden Phosphoreszenz bei $\text{ca.} 20000 \text{ cm}^{-1}$, 21300 , 21800 und 23300 cm^{-1} sowie kurzweilig von der O-O-Bande bei $\text{ca.} 24500$ und 25600 cm^{-1} . Die Beobachtung, daß die gestörten Spektren über 4000 cm^{-1} über die O-O-Bande der Phosphoreszenz hinausreichten und somit energetisch die Möglichkeit der Fluoreszenz gegeben war, ließ uns nach dem Auftreten der O-O-Bande der Fluoreszenz bei 26163 cm^{-1} suchen. Weder durch Druckvariation von 780 mtorr bis 4 torr , durch Veränderung des Laserflusses noch bei verstärktem Aufheizen durch Zugabe des weitaus besser absorbierenden Gases SF_6 (76) konnte diese Bande jedoch mit Sicherheit nachgewiesen werden. Zum Vergleich mit dem Spektrum von Propinal wurde bei einer IR-Anregung mit 1081 cm^{-1} das gestörte Spektrum von 1.7 torr Propinal α -D aufgenommen, das sehr ähnliches Verhalten zeigte (siehe Abb.C7).

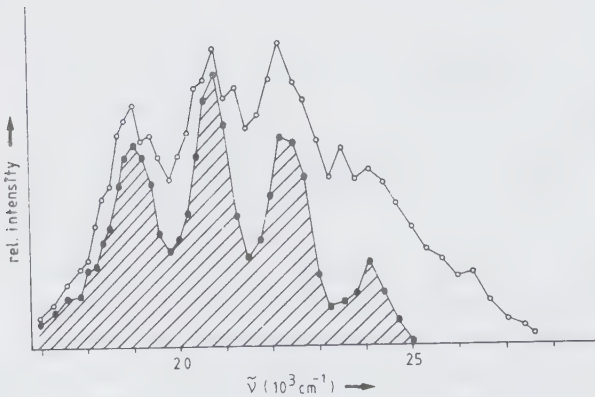
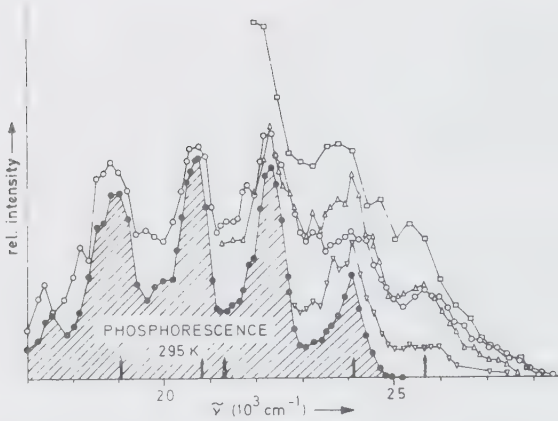


Abb.C6: Emissionsspektren von Propinal bei UV+IR-Doppelanregung im Vergleich zur ungestörten Phosphoreszenz bei 295 K (●).

○ 4 torr, 6.5 IR-Photonen/Molekül absorbiert,

△ 0.78 torr, 2.2 Photonen/M.,

▽ 0.78 torr, 0.8 Photonen/M.,

□ 0.32 torr Prop. + 0.21 torr SF_6 , ca. 1.5 J/cm^2

Die Pfeile markieren die Wellenzahlen der Messung der Zerfallsraten.

Abb.C7: Emissionsspektrum von Propinal $\alpha\text{-D}$ (1.7 torr) bei UV+IR-Doppelanregung bei $\Phi_{\text{IR}} \approx 0.5 \text{ J/cm}^2$ im Vergleich zur ungestörten Phosphoreszenz (●).

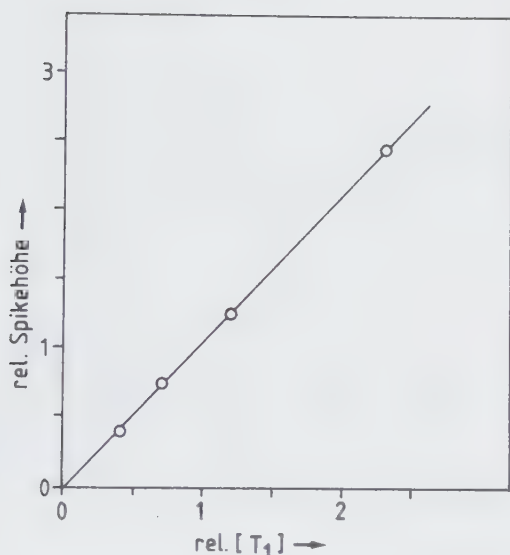


Abb.C8: IR-induzierte Emissionsamplitude bei 390 nm in Abhängigkeit der Triplettkonzentration.

Zur weiteren Aufklärung der Natur des IR-induzierten Spektrums wurde die 390 nm-Amplitude als Funktion der Triplettkonzentration bestimmt. Mit 2 torr Propinal erfolgte zuerst die Aufnahme eines normalen ungestörten Phosphoreszenzzerfalls bei 481 nm. Durch zeitliches Verzögern des IR-Pulses zwischen 5 - 140 μ s nach dem UV-Puls konnte die IR-induzierte 390 nm-Amplitude in Abhängigkeit der (noch nicht zerfallenen) relativen Triplettkonzentration bei einer konstanten IR-Pulsenergie von 0.8 J/cm^2 aufgezeichnet werden. Das Resultat in Abb.C8 zeigt eine lineare Abhängigkeit der blauverschobenen Emission von der Triplettkonzentration.

C.3.1.2. KINETIK

Mit einem Propinaldruck von 1.4 torr wurden die Zerfallszeiten bei den Wellenlängen 390 nm, 415, 469, 481 und 525 nm gemessen. Diese Wellenlängen sind im Spektrum der Abb.C6 mit Pfeilen markiert. Sie überstreichen die wesentlichen Teile des Spektrums und beinhalten sowohl den IR-induzierten kurzwelligen Bereich (390 nm), den Bereich typischer Phosphoreszenzbanden (415, 481, 525 nm) als auch eine Wellenlänge zwischen den Phosphoreszenzbanden (469 nm). Die Erfassung von kinetischen Daten im Einzelschußverfahren brachte einen relativ hohen Meßfehler mit sich. Alle Zerfälle wurden durch einfache Exponentialfunktionen angeglichen. Innerhalb eines Fehlers von 20% konnten die Zerfallskonstanten jedoch als gleich angesehen werden (Abb.C9).

C.3.2. SPEKTRAL INTEGRIERTE MESSUNGEN

C.3.2.1. KINETIK UND ZERFALLSANALYSE

Da die spektral aufgelösten Zerfallsraten innerhalb des Meßfehlers im gesamten Spektralbereich identisch waren, konnte eine wesentliche Erhöhung des Emissionssignals bei Messung der Zerfallskinetik durch Ersetzen des Monochromators durch geeignete Kantenfilter (GG 385 und WG 360) zur Unterdrückung des Streulichts erreicht werden.

Ein exemplarisches Zerfallsmuster ist aus Abb.C10 ersichtlich. Wie bereits erwähnt, trat bei Einwirken der Störung durch den IR-Puls eine Erhöhung der Emissionsintensität auf, gefolgt von einer Beschleunigung des Tripletzerfalls. Zur Auswertung wurde der Logarithmus der Emissionsintensität $\ln I$ gegen die Zeit t aufgetragen. Im Gegensatz zu den stark verrauschten Aufnahmen bei spektraler Auflösung konnten die Zerfälle über einen längeren Zeitraum verfolgt und Abweichungen

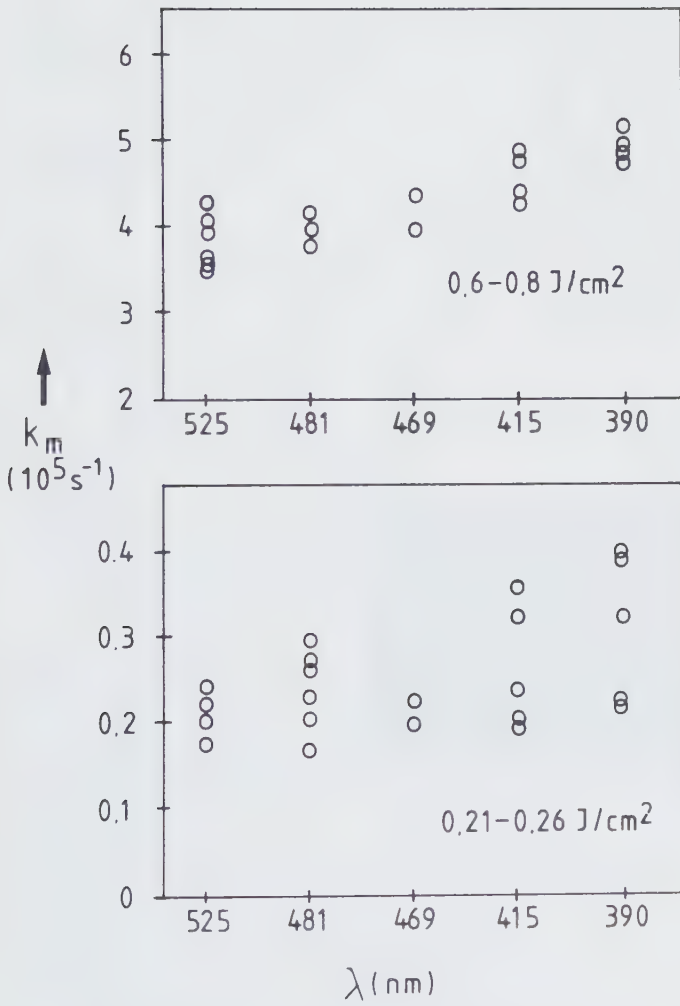


Abb.C9: Wellenlängenabhängigkeit der IR-gestörten Tripletzerfallsraten von Propinal (1.4 torr).

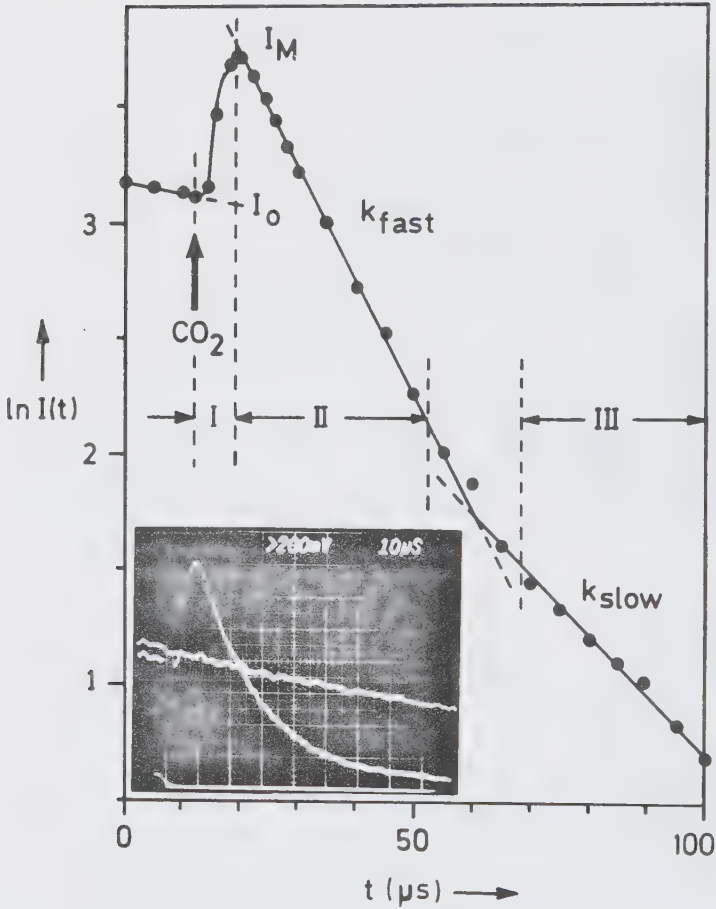


Abb.C10: Semilogarithmische Darstellung eines typischen IR-Laser-induzierten Tripletzerfalls von Propional. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt des IR-Laserpulses. Das Photo zeigt den entsprechenden gestörten Zerfall und zum Vergleich einen ungestörten Zerfall.

vom normalen e-Zerfall festgestellt werden, so daß wir zwischen einzelnen Perioden des Zerfalls differenziert haben: Nach der UV-Anregung folgt bis zum IR-Puls zuerst ein normaler ungestörter Tripletzerfall. Periode I beginnt nach dem IR-Puls und ist durch die Erhöhung der Emissionsintensität (den sogenannten Spike) gekennzeichnet. Die beiden folgenden Perioden erstrecken sich über die anschließenden linearen Teile des Zerfalls in der semilogarithmischen Darstellung. Periode II stellt den schnellen Zerfall nach dem Spike dar, der während Periode III in einen langsameren Zerfall übergeht.

Aus den linearen Teilen in der semilogarithmischen Auftragung wurden die beiden experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der schnellen Zerfallskomponente k_{fast} und der langsamen Komponente k_{slow} ermittelt. Ihre Abhängigkeit vom IR-Energiefluß Φ_{IR} ist aus Abb.C11 ersichtlich.

Wie die Geschwindigkeitskonstanten war auch die Spikehöhe eine Funktion des IR-Flusses. Die experimentellen Verhältnisse der Spikehöhe zur entsprechenden Amplitude bei ungestörtem Zerfall ist in Abb.C12 für 0.7 torr Propinaldruck aufgezeichnet. Dieser spektral integriert gemessene Spike ist Ausdruck der Vergrößerung der Fläche des IR-gestörten Emissionsspektrums unter Einwirkung des IR-Laserpulses.

In Abb.C13 ist die Druck- und IR-Fluß-Abhängigkeit dieses Amplitudenverhältnisses in einer korrigierten Form dargestellt, deren Sinn aus dem Abschnitt D.1.3.1. hervorgeht. Bei dieser Korrektur wurde das Spikemaximum I_M durch Rückextrapolation des linearen Teils der Zerfallskomponente k_{fast} in der semilogarithmischen Darstellung auf die Intensität zum Zeitpunkt des experimentellen Spikemaximums ermittelt (siehe Abb.C10).

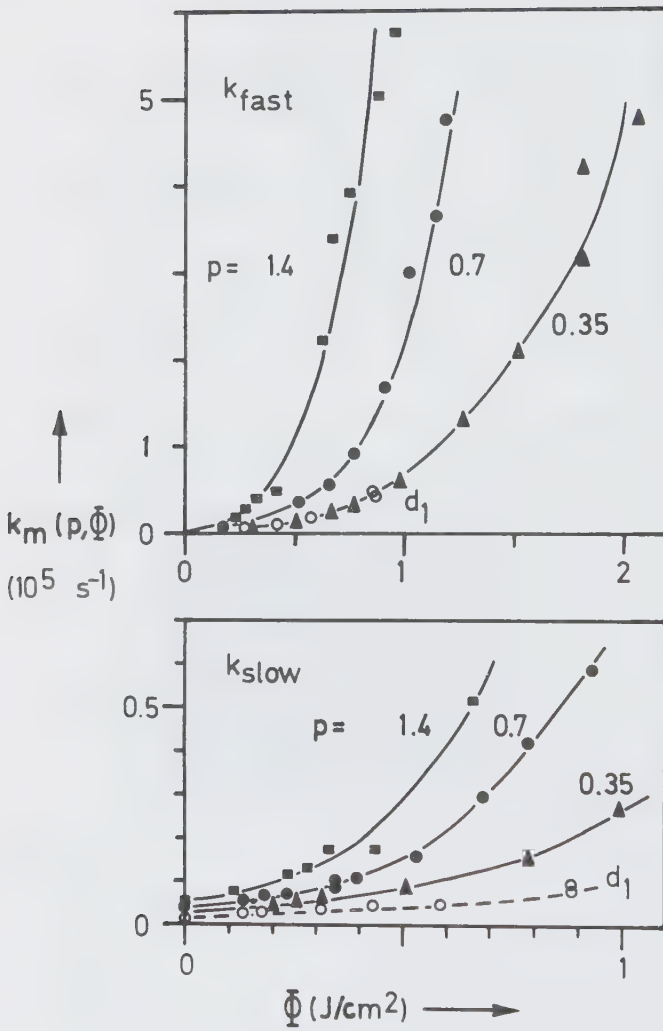


Abb.C11: Druck- und IR-Laserflußabhängigkeit der Zerfalls-
komponenten k_{fast} und k_{slow} .

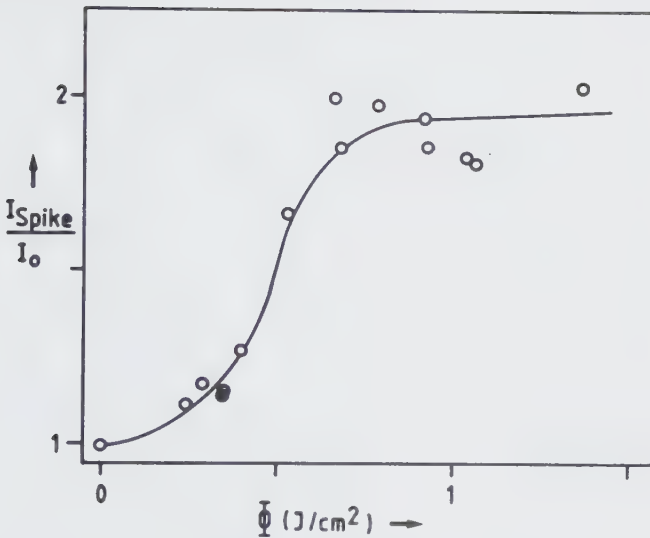


Abb.C12: IR-Laserflußabhängigkeit der Steigerung der Emissionsintensität bei einem Propinaldruck von 0.7 torr.

C.3.2.2. EMISSIONSAUSBEUTEN

Die Integration der Emissionsintensität nach der Zeit führte zu einer Fläche, die proportional der Emissionsquantenausbeute ist.

In Abb.C14 ist das Verhältnis der IR-gestörten Emissionsausbeute A zur ungestörten Emissionsausbeute A_0 als Funktion des Laserflusses Φ_{IR} gezeigt.

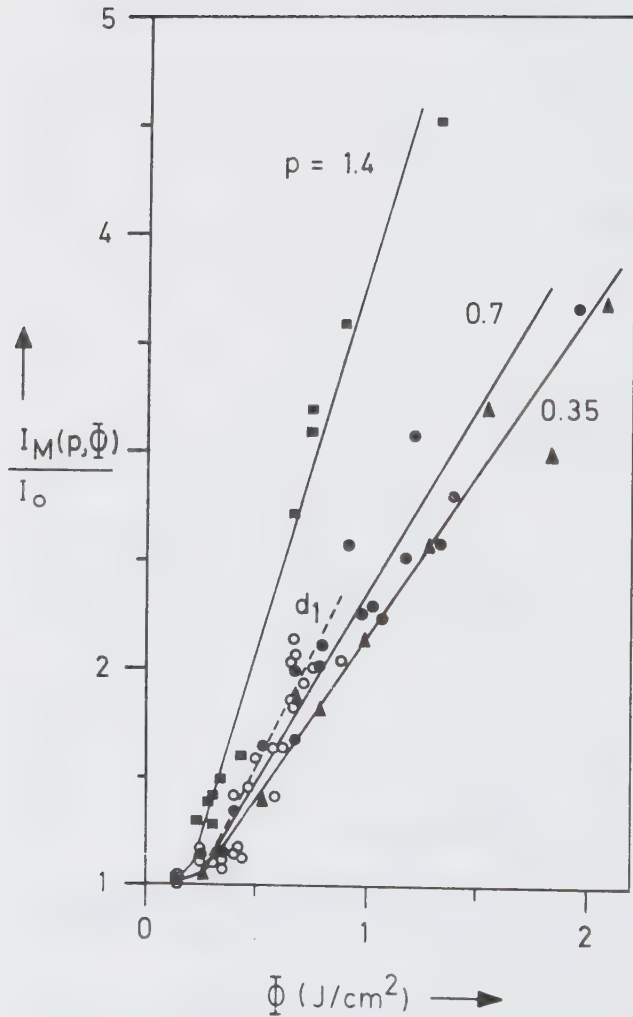


Abb.C13: IR-Laserflußabhängigkeit der korrigierten Emissionsintensitätssteigerung für verschiedene Propionaldrucke. Die Werte für Propinal α -D (o) sind bei 0.7 torr gemessen.

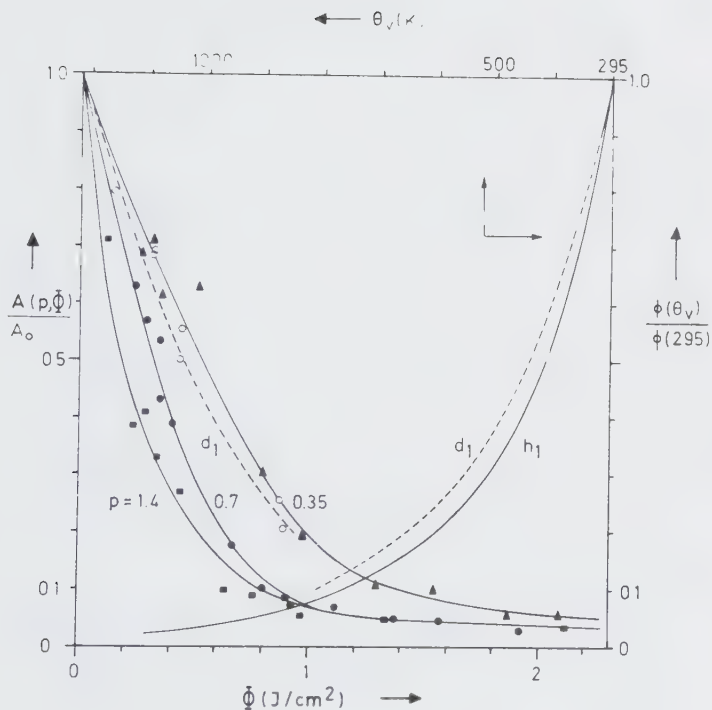


Abb.C14: Abnahme der relativen Emissionsausbeute A/A_0 als Funktion des IR-Laserflusses für verschiedene Propionaldrucke (Propional α -D: 0.7 torr). Die Abnahme der relativen Emissionsausbeuten $\phi(\theta_v)/\phi(295K)$ als Funktion der Vibrationstemperatur θ_v ist aus dem Temperaturverlauf der Tripletzerfallsraten k_P und k_{ISC} berechnet.

C.3.2.3. KINETIK UND EMISSIONSAMPLITUDE BEI DER LASERPULSFOLGE IR VOR UV

Um eventuelle Gemeinsamkeiten des Triplettzerfalls bei IR-Anregung und nachfolgender UV-Anregung mit den bisher geschilderten Ergebnissen herauszufinden, wurden Versuche mit der vertauschten Pulsfolge IR vor UV durchgeführt. Bei dieser Art der Anregung war als erstes Ergebnis eine deutliche Verminderung der Emissionsintensität verglichen mit der ungestörten Amplitude festzustellen.

Das Verhalten des experimentellen Emissionsmaximums bei einem Propinaldruck von 700 mtorr und einer fixen Zeitverzögerung $\Delta t = 80 \mu s$ zwischen IR- und UV-Puls in Abhängigkeit des IR-Laserflusses ist in Abb.C15 dargestellt. Abb.C16 zeigt den Verlauf dieser experimentellen Amplitude (relativ zur ungestörten Amplitude) bei einem fixen Energiefluß $\Phi_{IR} \approx 1.5 J/cm^2$ gegen die Zeitverzögerung Δt zwischen beiden Laserpulsen.

Detailliertere Informationen als diese Amplituden bot die Bestimmung der Zerfallsraten als Funktion der Zeitverzögerung. Aus Intensitätsgründen wurden diese Messungen bei einem gemäßigten IR-Fluß von ca. $0.37 J/cm^2$ ausgeführt (siehe Abb.C17). Bis zu einer Zeitverzögerung von $50 \mu s$ war der Zerfall durch einen biexponentiellen Verlauf gekennzeichnet, der analog zu dem bereits geschilderten Auswertemodus in eine schnelle Komponente k_{fast} und eine langsame Komponente k_{slow} aufgeteilt wurde.

Bei einer Zeitverzögerung $\Delta t \geq 100 \mu s$ konnte der Zerfall durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden. Diese Gesamtzerfallsraten entsprachen bis zu einer Zeitverzögerung $\Delta t \approx 1 ms$ weitgehend der langsamen Zerfallskomponente k_{slow} des biexponentiellen Zerfalls bis

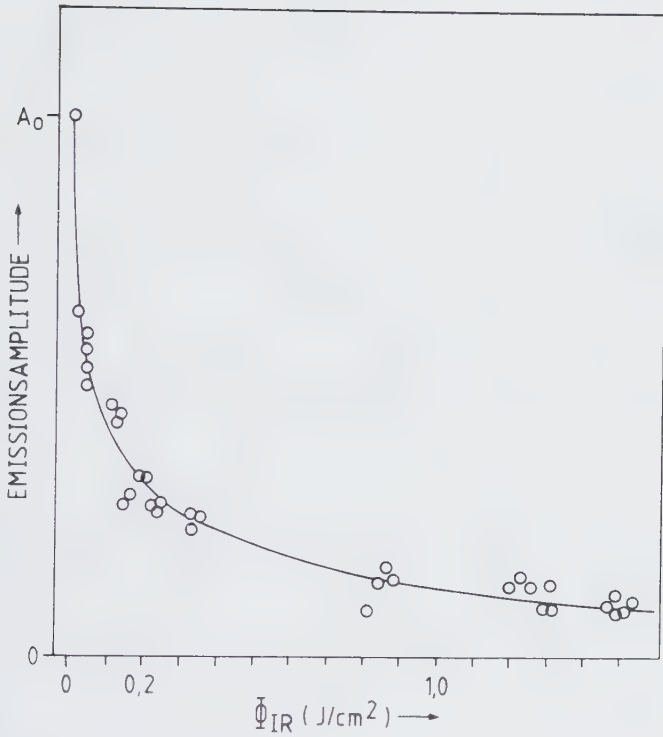


Abb.C15: IR-Flußabhängigkeit der Emissionsamplitude bei der Laserpulsfolge IR vor UV.
Die Zeitverzögerung Δt zwischen beiden Pulsen betrug 80 μs .

$\Delta t \approx 50 \mu s$. Erst nach einem Zeitintervall $\Delta t > 100 ms$ zwischen beiden Laserpulsen wurde eine Annäherung der gestörten Zerfallsrate an die ungestörte Zerfallsrate beobachtet.

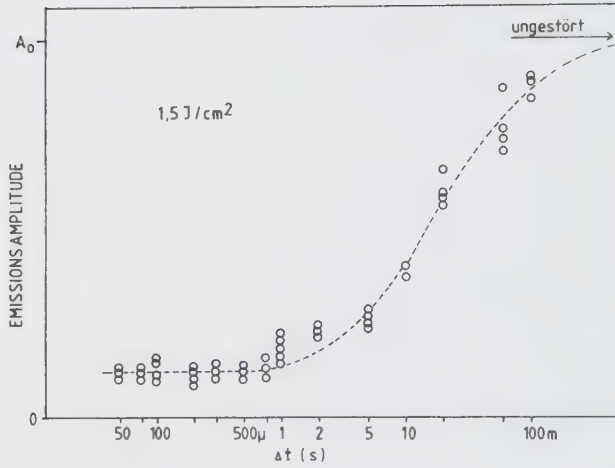


Abb.C16: Emissionsamplitude bei der Pulsfolge IR vor UV in Abhängigkeit der Zeitverzögerung Δt zwischen beiden Pulsen. Der IR-Energiefluß war $\Phi_{\text{IR}} = 1.5 \text{ J/cm}^2$.

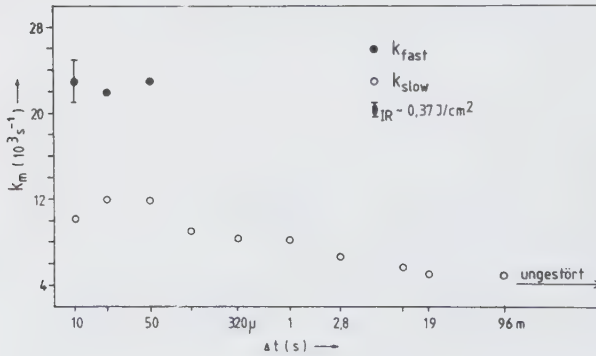


Abb.C17: Geschwindigkeitskonstanten k_m des Tripletzerfalls von Propinal bei der Laserpulsfolge IR vor UV in Abhängigkeit der Zeitverzögerung Δt zwischen beiden Pulsen.

C.4. PHOTOCHÉMIE-QUANTENAUSBEUTEN

C.4.1. QUANTENAUSBEUTEN BEI STATIONÄRER BESTRAHLUNG

Die Photochemiequantenausbeuten der Photolyse von Propinal, Propinal α -D und Propinal-D₂ wurden im Druckbereich 170 mtorr - 2 torr mit dem apparativen Aufbau nach Abb.B4 gemessen. Die Methoden zur Bestimmung der UV-Absorptionsquerschnitte und der absoluten Lichtintensitäten sind in den Abschnitten B.4.2.2. und B.4.4.1. erläutert.

Die Experimente mit Propinal umfaßten acht Anregungswellenlängen im Bereich $\lambda = 382 - 308$ nm, während bei Propinal α -D und Propinal-D₂ eine Beschränkung auf die Wellenlängen $\lambda = 382$ nm und $\lambda = 308$ nm erfolgte. Die Zersetzung von Propinal und Propinal α -D wurde auch unter Zusatz von 20 mtorr Biacetyl untersucht.

Weitere Messungen betrafen die Photolyse von Mischungen aus Propinal und Propinal-D₂ bei 382 nm und 308 nm. Für die Acetylenprodukte C₂H₂, C₂D₂ und eventuell C₂HD bestand nur eine Nachweismöglichkeit für C₂H₂ aus der IR-Spektroskopie bzw. für alle Acetylene mit der Gaschromatographie ohne Unterscheidungsmöglichkeit für die einzelnen Isotope.

Die Monochromatorauflösung und damit die Anregungsbandbreite des Photolyselichts betrug ± 0.75 nm (siehe Abschnitt B.3.3.2).

Die Photochemiequantenausbeuten der Zersetzungsprodukte CO und Acetylen sind zusammen mit den unter Bestrahlungsbedingungen gemessenen UV-Absorptionsquerschnitten in Tab.C1 aufgeführt. Abb.C18 zeigt die Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten von CO und C₂H₂. Die Energie- und Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten ist in Abb.C21 dargestellt.

Zersetzungsquantenausbeuten wurden aus dem Anfangs- und dem Enddruck von Propinal berechnet. Die Bestimmung des Enddrucks nach der Photolyse erfolgte durch IR-Spektroskopie.

Wellenlänge (nm)	E_{exc}^* (cm^{-1})	P_o Propinal (corr)	Filter** WG/GG	Quantenausbeuten			σ_{IIV} ($\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)
				CO	C_2H_2	Dec	
382.2	0	0.255 0.5 1.0 2.0	385	0.69 0.61 0.51 0.63	0.70 0.53 0.32 0.20	1.0 1.0 0.59 1.37	$2.23 \pm 3 \%$
364.1	1302	0.25 0.50 1.0	360	0.67 0.67 0.50	0.70 0.64 0.40	0.74 1.09 0.77	$4.84 \pm 2 \%$
347.6	2606	0.17 0.25 0.37 0.50 0.7 1.0	335	0.82 0.72 0.62 0.66 0.52 0.48	0.81 0.80 0.67 0.62 0.51 0.34	1.0 1.2 1.89 1.15 1.0 0.67	$5.67 \pm 3 \%$
343.5	2950	0.25 0.50 1.0	335	0.72 0.65 0.54	0.75 0.57 0.41	0.45 0.78 1.37	$4.21 \pm 1 \%$

* Überschußenergie im S_1 oberhalb 26163 cm^{-1} , ** Kantenfilter im Anregungsstrahl

Tab.C1: Photochemiequantenausbeuten für CO und C_2H_2 sowie der Zersetzung von Propinal bei stationärer Anregung. Die Absorptionsquerschnitte σ gelten für eine Anregungsbandbreite $\Delta\lambda = \pm 0.75 \text{ nm}$.

Wellen- länge (nm)	E _{exc} * (cm ⁻¹)	P _o Propinal (torr)	Filter** WG/GG	Quantenausbeuten			σ _{UV} (•10 ⁻²⁰ cm ²)
				CO	C ₂ H ₂	Dec	
336.4	3564	0.25 0.50 1.0 2.0	320	1.13 1.10 0.89 0.78	1.21 1.07 0.77 0.51	0.90 0.86 0.85 1.41	5.72 ± 3 %
322.5	4845	0.25 0.37 0.50 1.0	305	1.69 1.60 1.65 1.70	1.51 1.42 1.40 1.48	1.21 1.70 1.68 1.94	5.96 ± 6 %
315.2	5562	0.25 0.37 0.50 1.0	305	1.64 1.75 1.70 1.73	1.44 1.37 1.22 1.27	1.75 1.65 2.03 1.1	4.57 ± 7 %
308	6305	0.25 0.37 0.50 1.0	305	1.57 1.72 1.73 1.77	1.25 1.33 1.34 1.32	2.2 1.12 3.0 2.6	4.10 ± 6 %

* Überschußenergie im S₁ oberhalb 26163 cm⁻¹, **Kantenfilter im Anregungsstrahl

Wellen- länge (nm)	F_{exc} (cm^{-1})	P_0 Propinal (torr)		Quantenausbeute		σ_{IV} ($\cdot 10^{-20} \text{cm}^2$)
		$\alpha\text{-D}$	D_2	CO	Acetylen	
381.5	0	0.25 0.50 1.0		0.70 0.50 0.37	0.77 0.52 0.29	$2.38 \pm 10 \%$
308	6260	0.50		1.76	1.40	3.94
382 308	≈ 0 6230		0.25 0.50	0.64 1.70		2.25 4.00

Tab.C2: Quantenausbeuten der Photolyse von Propinal $\alpha\text{-D}$ und Propinal- D_2

Wellen- länge (nm)	P_0 Propinal (torr)	P Biacetyl (mtorr)	Quantenausbeuten	
			CO	Acetylen
382.2	0.58	20	0.15	0.15
347.6	0.52	20	0.17	0.17
308	0.53	20	1.67	1.22
381.5	0.50 $\alpha\text{-D}$	20	0.07	0.06

Tab.C3: Quantenausbeuten der Photolyse von Propinal und Propinal $\alpha\text{-D}$ unter Zusatz von Biacetyl

Wellenlänge (nm)	Druck (torr)		Quantenausbeuten		
	Propinal	Prop-D ₂	CO	C ₂ H ₂	Acetylen total
382	0.221	0.239	0.69	0.38	1.38
308	0.108	0.158	1.57	0.56	
	0.431	0.349	1.79	0.70	
	0.368	0.346	1.81	0.58	

Tab.C4: Quantenausbeuten für CO und Acetylen nach stationärer Photolyse einer Mischung von Propinal und Propinal-D₂

C.4.2. QUANTENAUSBEUTEN BEI UV-LASERBESTRAHLUNG

Zur Messung dieser Quantenausbeuten wurde die experimentelle Anordnung nach Abb.B6 benutzt. Die Laserwellenlänge war 351 nm mit einer Bandbreite von $\Delta\lambda = \pm 1$ nm. Die Photolyse erfolgte in zwei verschiedenen Zellen der Länge 60 cm bzw. 120 cm. Die Bestimmung des UV-Absorptionsquerschnitts und der absoluten Lichtintensität ist in den Abschnitten B.4.2.2. bzw. B.4.4.2.

P ₀ Propinal (torr)	Quantenausbeute		Zelllänge (cm)
	CO	C ₂ H ₂	
0.27	0.71	0.67	120
0.50	0.68	0.56	60
0.70	0.62	0.54	120
1.0	0.58	0.36	60
2.0	0.48	0.23	60
4.54	0.44	/	60
10.1	0.35	0.12	60
α-D:			
0.26	0.61		120
0.50	0.56		120

Tab.C5:
Quantenausbeuten
bei UV-Laseran-
regung $\lambda = 351$ nm

beschrieben. Die Quantenausbeuten der Photoprodukte CO und Acetylen sind in Tab.C5 aufgeführt. Die Abbildungen C19 und C20 zeigen die erhaltene Druckabhängigkeit.

C.4.3. QUANTENAUSBEUTEN BEI KOMBINIERTER ANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

Der Aufbau zu diesen Experimenten ist in Abb.B7 gezeigt. Die UV-Anregung erfolgte mit der Laserwellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$. Der IR-Laser war auf eine Emission bei 944 cm^{-1} abgestimmt, so daß die ν_6 -Mode von Propinal angeregt wurde.

Unter diesen Bedingungen betrugen die UV- und IR-Absorptionsquerschnitte $\sigma_{UV} = 3.40 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bzw. $\sigma_{IR} = 5.84 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ (siehe Abschnitte B.4.2.1. und B.4.2.2.).

Die Berechnung der absorbierten Energien ist in Abschnitt B.4.4.3. erläutert. Die nachfolgend aufgeführten Photochemiequantenausbeuten beziehen sich auf die absolute Zahl der absorbierten UV-Photonen. Mit dem Absorptionsquerschnitt σ_{IR} konnte die Abhängigkeit dieser UV-Ausbeuten von der mittleren absorbierten IR-Energie E_{abs} pro Molekül ermittelt werden. Der Anteil der Photochemie durch die IR-Strahlung allein (Anregung der S_0 -Moleküle) war unter diesen Druckbedingungen vernachlässigbar. Tab.C6 und Abb.C22 zeigen die Resultate.

Φ_{IR} (J/cm^2)	E_{abs} (cm^{-1})	Quantenausbeuten	
		CO	C_2H_2
0	0	0.61	0.47
0.26	763	0.85	0.69
0.62	1820	0.88	0.84
1.16	3405	1.43	1.19
1.3	3820	1.86	1.82
1.43	4200	2.0	1.80

Tab.C6:
UV-Quantenausbeuten
für CO und C_2H_2
bei UV+IR-Doppel-
anregung

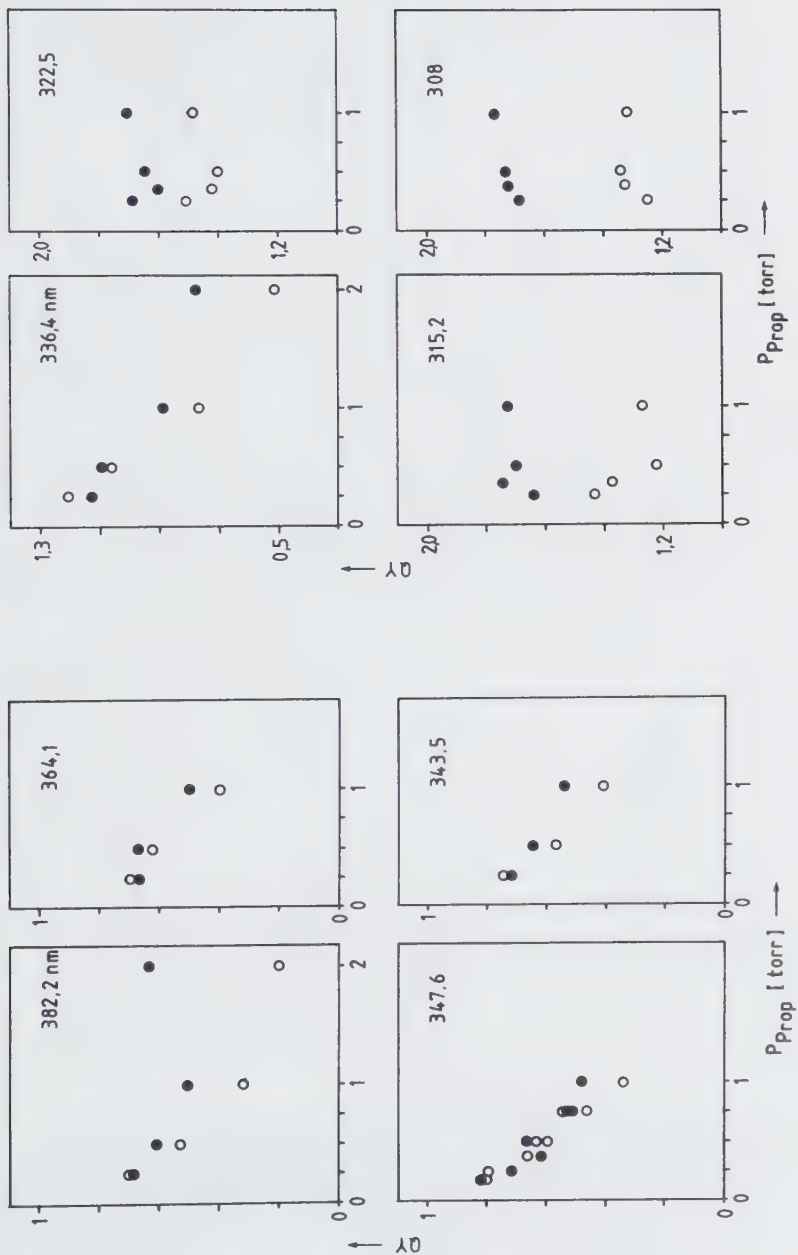


Abb.C18: Druckabhängigkeit der UV-Quantenausbeuten bei stationärer Anregung von Propional im Bereich $\lambda = 382 - 308$ nm für CO (●) und C₂H₂ (○).

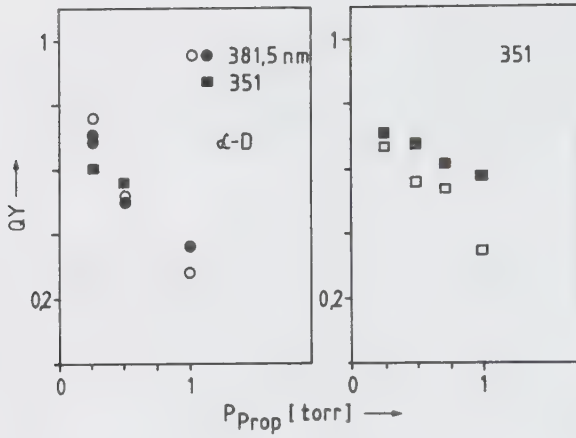


Abb.C19: Druckabhängigkeit der Photochemiequantenausbeuten ($\bullet$ $\blacksquare$ CO, $\circ$ $\square$ Acetylen)
 a) Propinal α -D bei stationärer Anregung mit $\lambda = 381,5$ nm und Laseranregung mit 351 nm.
 b) Propinal bei Laseranregung mit 351 nm.

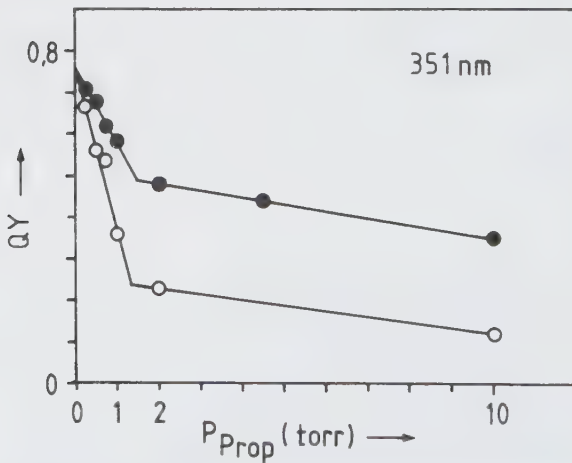


Abb.C20: Druckabhängigkeit der Photochemiequantenausbeuten für CO ($\bullet$) und C_2H_2 ($\circ$) bei Laseranregung von Propinal mit $\lambda = 351$ nm über einen größeren Druckbereich als in Abb.C19b.

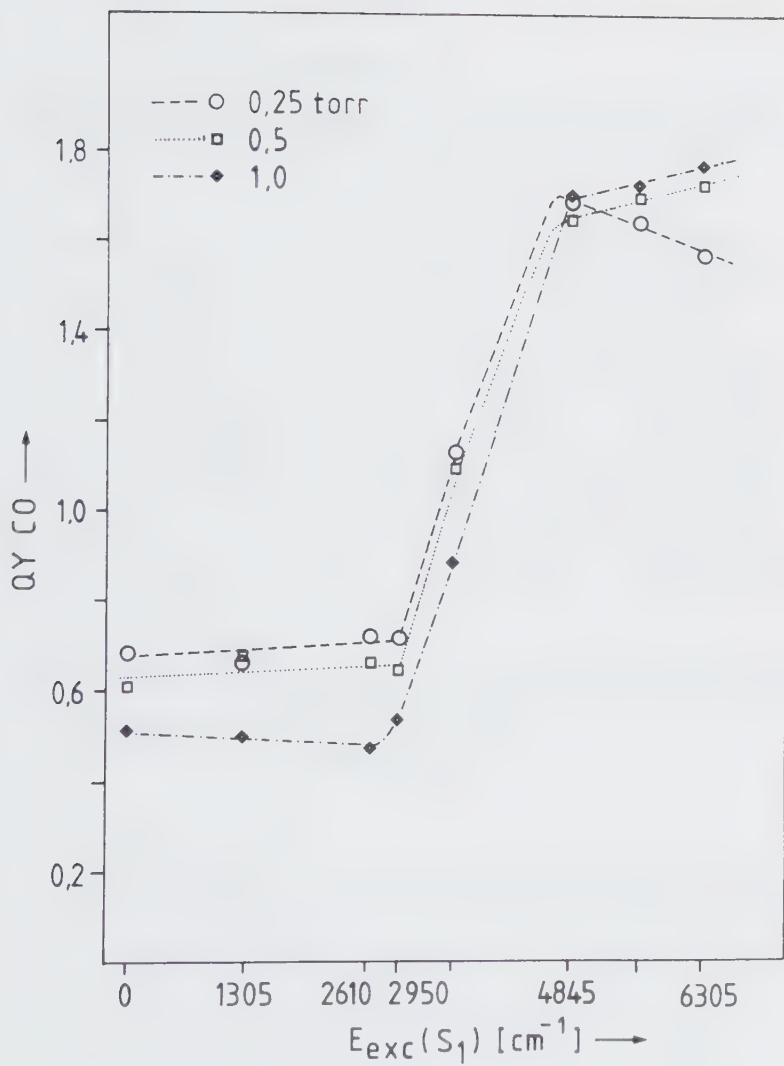


Abb.C21: Abhängigkeit der CO-Quantenausbeute von der Überschussenergie E_{exc} im S_1 bei verschiedenen Propionaldrucken.

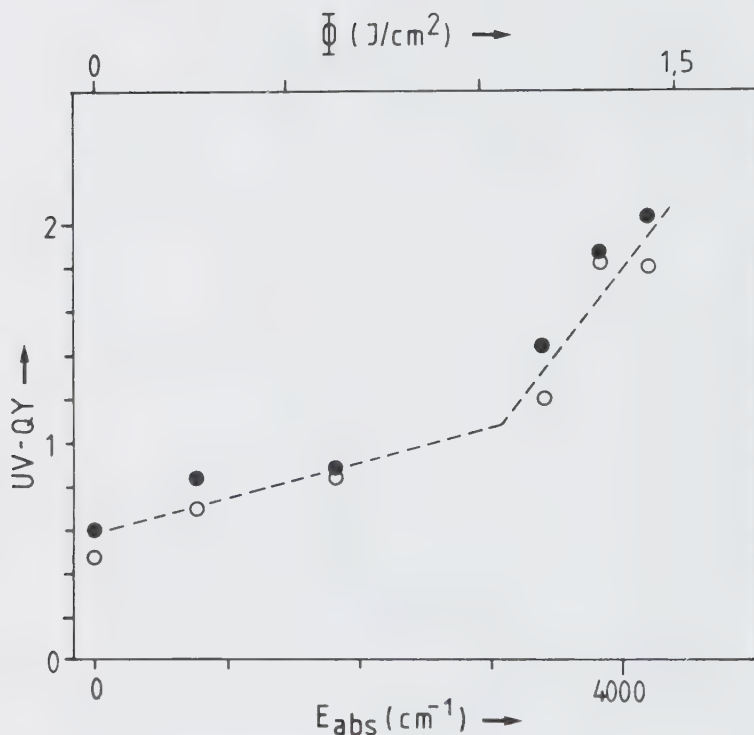


Abb.C22: Abhängigkeit der UV-Quantenausbeuten für CO (●) und C₂H₂ (○) bei Doppelanregung mit der Laserpulsfolge UV vor IR vom Energiefluß Φ_{IR} bzw. der mittleren absorbierten IR-Energie E_{abs} pro Molekül. Der Propinaldruck betrug 0.7 torr. Die UV- und IR-Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{UV}} = 351 \text{ nm}$ bzw. $\bar{\nu}_{\text{IR}} = 944 \text{ cm}^{-1}$. Die Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen war $\Delta t = 5\text{-}7 \text{ }\mu\text{s}$.

C.5. ANREGUNGSSPEKTRUM DER ENERGIEÜBERTRAGUNG AUF BIACETYL UND INTERSYSTEM CROSSING ($S_1 \rightarrow T_1$)-QUANTENAUSBEUTEN VON PROPINAL

Das Anregungsspektrum einer Mischung von 500 mtorr Propinal und 200 mtorr Biacetyl ist in Abb.B14 gezeigt. Die Anregung erfolgte im Bereich 475 nm - 312 nm mit einer Auflösung von 2 Å. Die Beobachtungswellenlänge der Phosphoreszenz von Biacetyl war 561 nm. Unter diesen Druckbedingungen wurden 99% der Propinalphosphoreszenz durch Biacetyl gelöscht. Die UV-Absorptionsquerschnitte von Propinal bei einer Auflösung von 2 Å wurden aus einem Absorptionsspektrum (aufgenommen bei 4.1 torr) nach Abb.C1 ausgerechnet. Mit der Formel (B13) im Abschnitt B.5. konnten die Intersystem Crossing-Quantenausbeuten $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ unter diesen Bedingungen ermittelt werden.

Die Resultate sind in Tab.C7 gezeigt. Diese Quantenausbeuten sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen. Der Meßfehler betrug < 15% und war bedingt durch Intensitätsschwankungen der Anregungslampe während der Meßzeit.

Anregungsenergie (cm^{-1})	$E_{\text{exc}}(S_1)$ (cm^{-1})	angeregtes Schwingungsniveau im S_1 n. Ref.(45)	ϕ_{ISC}	σ_{UV}^* ($\cdot 10^{-20} \text{cm}^2$)
26163	0	0^0	0.94	6.67
26352	189	9^1	1.00	1.67
26504	341	12^1	0.96	1.43
27115	951	$6^1, 10^2$	0.91	2.41
27283	1120	5^1	0.96	3.68
27467	1304	$4^1, 5^1 9^1$	0.97	12.0
27656	1493	$4^1 9^1, 5^1 9^2$	0.90	4.28
27846	1683	$4^1 9^2, 5^1 9^3$	0.93	3.61
28402	2239	5^2	0.94	6.02
28586	2423	$4^1 5^1, 5^2 9^1$	0.96	6.79
28771	2608	$4^2, 5^2 9^2, 4^1 5^1 9^1$	0.99	11.75
28960	2797	$4^2 9^1, 5^2 9^3, 4^1 5^1 9^2$	0.85	6.22
29115	2952	2^1	0.79	5.49
29722	3559	$4^2 6^1$	0.67	8.19
29890	3727	$4^2 5^1, 5^3 9^2, 4^1 5^2 9^1$	0.64	7.68
30075	3912	$4^3, 5^3 9^3, 4^2 5^2 9^1,$ $4^1 5^2 9^2$	0.56	8.88

* bei einer Auflösung von $2 \text{ \AA}$

Tab.C7: Intersystem Crossing-Quantenausbeuten $\phi_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1)$
von Propinal bei 500 mtorr (unter Zusatz von
200 mtorr Biacetyl)

D. DISKUSSION

D.1. TRIPLETTZERFALL BEI DOPPELANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

D.1.1. ANREGUNGSPROZESS

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen des Triplettzerfalls bei Störung durch einen IR-Puls sind kurz zusammengefaßt:

Im Vergleich zum ungestörten Phosphoreszenzspektrum wurde im untersuchten Emissionsbereich $\bar{\nu} = 17000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ eine Erhöhung der Emissionsintensität und eine kürzerwellige Ausweitung des Emissionsspektrums bis ca. 28000 cm^{-1} festgestellt. Spektral integriert gemessen, zeigten die Triplettmoleküle eine Zunahme der Emissionsintensität, gefolgt von einem beschleunigten nichtexponentiellen Zerfall, den wir durch zwei Zerfallskomponenten (k_{fast} und k_{slow}) ange-
geben haben.

Zuerst soll der Anregungsprozeß der Moleküle untersucht werden. Bei der Pulsfolge UV-Laser vor IR-Laser absorbieren einige Moleküle zunächst ein UV-Photon. Bei Anregung mit dem N_2 -Laser (3371 Å , 29665 cm^{-1}) beträgt die Überschußenergie oberhalb des schwingungslosen O-O-Niveaus des S_1 -Zustands von Propinal (26163 cm^{-1}) ca. 3500 cm^{-1} . Tab.C7 zeigt, daß die S_1 -Moleküle bei dieser Anregung hauptsächlich durch Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) desaktiviert werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist nicht mit Bestimmtheit geklärt, inwieweit eine intermolekulare VV-Equilibration (mit der Rate k_{VV}) im S_1 vor dem Ablauf der Konkurrenzprozesse stattfindet. Die Besetzung des Triplettts durch Intersystem Crossing erfolgt

daher mit einer Überschußenergie im T_1 zwischen $E_{\text{exc}} = 5500 \text{ cm}^{-1}$ ($k_{\text{ISC}} \gg k_{\text{VV}}$) und 2000 cm^{-1} ($k_{\text{VV}} \gg k_{\text{ISC}}$). Da zwischen UV- und IR-Puls ca. 5-7 μs liegen, wird der Triplettzustand zum Zeitpunkt des IR-Pulses bereits badequibriert sein, d.h. die Vibrationstemperatur und die Rotationstemperatur beträgt 295 K. Die Wellenlängen des IR-Lasers liegen mit 944 cm^{-1} bzw. 1081 cm^{-1} im Bereich der S_0 -Absorption der ν_6 -Mode bei Propinal bzw. der ν_5 -Mode bei Propinal α -D (43,52,74). Das Bandenzentrum der ν_6 -Mode im T_1 -Zustand ist bei 987.6 cm^{-1} (52). Die Schwingungsfrequenzen von Propinal α -D im T_1 sind nicht bekannt. Da sich jedoch bei Propinal die Schwingungsfrequenzen im S_1 - und T_1 -Zustand nur wenig unterscheiden (52,53,74), kann bei Propinal α -D die Normalkoordinatenanalyse im S_1 als Vergleich herangezogen werden. Die ν_5 -Bande liegt hier bei 824 cm^{-1} (74), so daß bei Zugrundelegung einer ähnlichen Rotationsstruktur der Schwingungsbande im S_0 - und T_1 -Zustand ein signifikanter Anteil an IR-Laserabsorption von Propinal α -D Molekülen im T_1 -Zustand nicht zu erwarten ist. Demzufolge befinden sich die badequibrierten Triplettmoleküle mit einer Vibrations-, Rotations-, Translationstemperatur von 295 K nach der IR-Absorption in einem Bad von impulsartig aufgeheizten S_0 -Molekülen und der Prozeß der Energieübertragung auf die Triplettmoleküle wird daher intermolekularer Natur sein. Der schnellste Prozeß einer derartigen Energieübertragung (die eine Badequibrierung darstellt) ist eine stoßinduzierte Vibrations-Vibrations-Relaxation. Für die unpolaren Moleküle SF_6 und Äthylen wurde eine VV-Relaxationsrate von $k_{\text{VV}} = 0.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (16) bzw. $2.67 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (15 b) beschrieben. In einer Veröffentlichung von Guillory et al. (63) wird für Propinal eine Rate von $2.76 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ für eine Relaxation aus der ν_6 -Mode in die ν_4 -Mode angegeben. Die VV-Equilibrierungsrate von Naphtalin im T_1 -Zustand mit einer Überschußenergie $E_{\text{exc}}(T_1) = 11000 \text{ cm}^{-1}$ liegt mit $k_{\text{VV}} = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ in ähnlicher

Größenordnung (77).

Die Verteilung der IR-Energie auf die Propinalmoleküle nach Anregung durch die Multi-Photonen-Absorption von IR-Quanten ist nicht bekannt. Die Anwendung der k_{VV} -Rate von Guillory et al. (63) bedeutet jedoch, daß die anfängliche unbekannte Energieverteilung bei dem niedrigsten Druck dieser Experimente (0.35 torr) bereits innerhalb 1 μ s (d.h. noch innerhalb der Zeitdauer des IR-Pulses) in eine statistische Verteilung innerhalb der Schwingungsfreiheitsgrade übergeht. Damit ist die Zuordnung einer Vibrationstemperatur T_{VV} der S_0 -Moleküle nach VV-Equilibrierung innerhalb der IR-bestrahlten Zone möglich. Durch die Stöße werden aber auch die Tripletmoleküle schwingungsmäßig aufgeheizt, bis sich ein Temperaturausgleich eingestellt hat, und sie ebenfalls die Vibrationstemperatur T_{VV} erreicht haben. Die Freiheitsgrade der Rotation und der Translation verbleiben in ihrer anfänglichen Temperatur von 295 K. Die Relaxation von Schwingungsenergie in die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade (mit der Rate k_{VRT}) ist etwa zwei Größenordnungen langsamer als die VV-Relaxation. Als Modellvorstellung wird angenommen, daß diese intermolekulare Energieumwandlung über die niederenergetischste Schwingungsmode abläuft.

Bei Propinal wird für die VRT-Relaxation ein Wert $k_{VRT} = 9.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ angegeben (63). Die k_{VRT} -Werte für die bereits erwähnten Moleküle SF_6 und Äthylen betragen $8.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (15b) und $7.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (16).

Die einzelnen Perioden des IR-gestörten Tripletzerfalls in Abb.C10 können daher folgendermaßen interpretiert werden: Periode I stellt eine Phase von anfänglichen Nichtgleichgewichtszuständen dar, während der die in das Molekül gepumpte Energie durch intra- und intermolekulare Relaxation auf alle Moleküle in der IR-bestrahlten Zone, die T_1 -Moleküle eingeschlossen, verteilt wird. Am Ende von Periode I ist eine statistische Verteilung der Energie auf die Vibrationsfreiheitsgrade erreicht.

Der anschließende Triplettzerfall in der Periode II findet bei einer Schwingungstemperatur T_{VV} und einer Rotations-/ Translationstemperatur von 295 K statt. Als Folge der VRT-Relaxation steigt die Rotations-/ Translationstemperatur und die Schwingungstemperatur sinkt, bis sich ein Temperaturausgleich zwischen diesen Freiheitsgraden auf die Temperatur T_{VRT} eingestellt hat. Der Druckausgleich zwischen der IR-bestrahlten und der unbestrahlten Zone verursacht eine Expansion der bestrahlten Zone, die aufgrund der Volumenverhältnisse (Gesamtvolumen $\gg$ bestrahltes Volumen) als isobar angenommen wird. Die experimentellen Zerfallskomponenten k_{fast} und k_{slow} beziehen sich nach dieser Einteilung auf die Perioden nach abgeschlossener VV- und VRT-Relaxation. Dieses Modell setzt voraus, daß innerhalb der Zerfallszeit kein signifikanter Wärmeabfluß aus der bestrahlten Zone in die unbestrahlte Zone stattfindet. Die Richtigkeit dieser Annahme wird in einem folgenden Abschnitt überprüft und bestätigt.

Die bisher diskutierten Temperaturen T_{VV} und T_{VRT} nach VV-Relaxation und VRT-Relaxation können für Propinal und Propinal α -D rechnerisch erfaßt werden, da die erforderlichen spektroskopischen Daten bekannt sind.

D.1.2. BERECHNUNG DER TEMPERATUREN T_{VV} UND T_{VRT}

Aus den IR-Absorptionsmessungen ist die Information der mittleren absorbierten IR-Energie pro Molekül, E_{abs} , zugänglich. Diese Energie ist nach der VV-Relaxation im Sinne einer Boltzmann-Statistik über alle Moleküle und alle Vibrationsfreiheitsgrade verteilt. Bei Kenntnis der Wärmekapazität des Moleküls kann die mittlere absorbierte Energie daher in eine Temperatur des Molekülensembles umgerechnet werden. Die temperaturabhängige Wärmekapazität eines Vibrationsfreiheitsgrades c_{VS} ist gegeben durch (78):

$$c_{VS_i} = k \cdot (\theta_i/T)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} = \frac{dE_{S_i}}{dT} \quad (D1)$$

Mit k = Boltzmann-Konstante und $\theta_i = h \cdot \nu_i / k$, der charakteristischen Schwingungstemperatur der Schwingungsmode ν_i .

Der Schwingungsanteil E_S der inneren Energie ist oberhalb der Nullpunktsenergie für $3 \cdot N - 6$ Freiheitsgrade gegeben durch:

$$E_S = \sum_{i=1}^{3 \cdot N - 6} \frac{\theta_i}{(e^{\theta_i/k \cdot T} - 1)} \quad (D2)$$

N = Zahl der Atome des Moleküls. Diese Formel gilt in der harmonischen Näherung.

Für die Rotation und die Translation wurde eine klassische Energie von $\Delta E_{R,T} = 1/2 \cdot k \cdot \Delta T$ pro Freiheitsgrad und für die isobare Expansion eine Energie von $k \cdot T$ angenommen.

Die benötigten Energien für eine Aufheizung der Moleküle von der Anfangstemperatur 295 K sind in Abb.D1 dargestellt und zwar für zwei Grenzfälle:

- 1) Aufheizung der Schwingungsfreiheitsgrade allein und
- 2) Aufheizung der Schwingungsfreiheitsgrade und der Rotations/Translationsfreiheitsgrade unter isobaren Expansionsbedingungen.

Mit den experimentell zugänglichen Parametern Propinaldruck, IR-Laserenergiefluß und der Druckabhängigkeit des IR-Laserabsorptionsquerschnitts sowie dem daraus errechneten Wert für die mittlere absorbierte IR-Energie pro Molekül ließen sich nunmehr die beiden Zerfallskomponenten k_{fast} und k_{slow} den Temperaturen T_{VV} nach VV-Relaxation und T_{VRT} nach VRT-Relaxation zuordnen. Die Abschwächung des IR-Strahls durch die Gasabsorption bis zur Zellmitte wurde bereits in der Darstellung der IR-Energieflußabhängigkeit berücksichtigt. Abb.D2 zeigt den Verlauf von k_{fast} und k_{slow} als Funktion der Schwingungstemperaturen T_{VV} bzw. T_{VRT} .

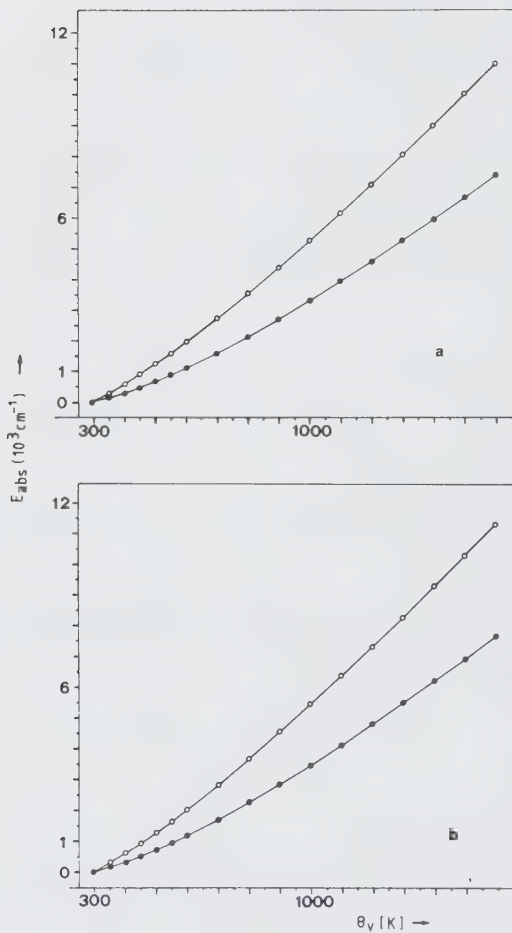


Abb.D1: Abhängigkeit der Schwingungstemperatur Θ_V von der absorbierten Energie bei Propinal (a) und Propinal α -D (b).

- Schwingungstemperatur nach VV-Relaxation
- Schwingungstemperatur nach VRT-Relaxation und isobarer Expansion

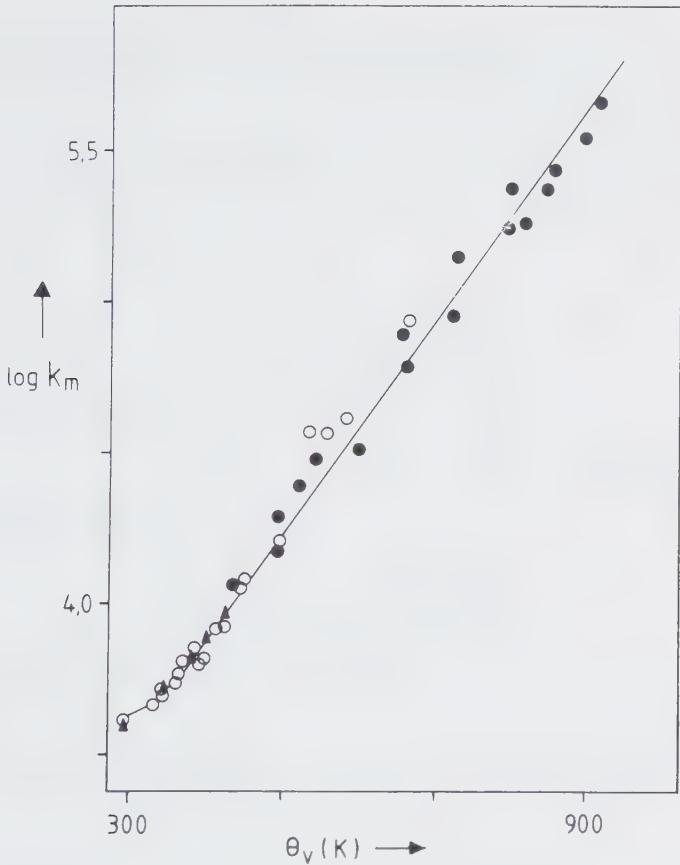


Abb.D2: Abhängigkeit der experimentellen Zerfallskomponenten k_{fast} (●) und k_{slow} (○) von der Schwingungstemperatur θ_v . Der Propinaldruck war 0.7 torr. Der Verlauf dieser Kurven bei 0.35 torr und 1.4 torr ist ähnlich. Zum Vergleich sind die Zerfallsraten bei thermischer Heizung eingetragen (▲). Die Dimension aller Raten ist s^{-1} .

Zur Beschreibung des IR-gestörten Triplettzerfalls haben wir ein Modell angenommen, dem folgendes Kinetik-Schema zugrunde liegt:

D.1.3. KINETIK-MODELL ZUM IR-GESTÖRTEN TRIPLETTZERFALL

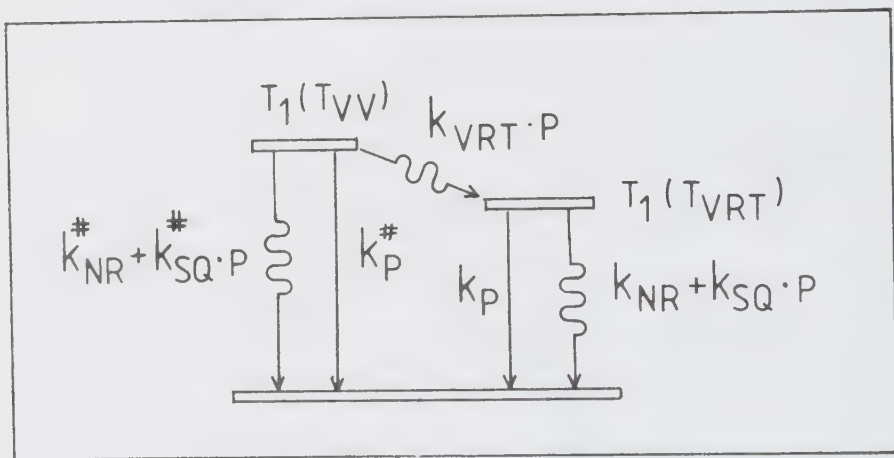


Abb.D3:

Kinetikschema des IR-gestörten Triplettzerfalls

Der Triplettzustand T_1 bei der Schwingungstemperatur T_{VV} zerfällt mit der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten $k_M^{\#}$

$$k_M^{\#} = k_{nr}^{\#} + k_p^{\#} + k_{SQ}^{\#} \cdot p + k_{VRT} \cdot p \quad (D3)$$

Die Einzelkomponenten $k_{nr}^{\#}$, $k_{SQ}^{\#}$, $k_p^{\#}$ sind die unimolekularen und bimolekularen Anteile des strahlungslosen Zerfalls bzw. die strahlende Phosphoreszenzrate.

Der Zerfallskanal $k_{VRT} \cdot p$ führt zur Equilibrierung der in das Molekül gepumpten Schwingungsenergie auf die Freiheitsgrade der Rotation und Translation und erniedrigt die Schwingungstemperatur von T_{VV} auf T_{VRT} .

Bei der Temperatur T_{VRT} zerfällt der Triplett mit der Rate:

$$k_M = k_{nr} + k_{SQ} \cdot p + k_p \quad (D4)$$

Die Differentialgleichungen des Zerfalls lauten somit:

$$\begin{aligned} \frac{dT_1(T_{VV})}{dt} &= - (k_{nr}^{\#} + k_p^{\#} + k_{SQ}^{\#} \cdot p + k_{VRT} \cdot p) \cdot T_1(T_{VV}) \\ &= - k_1 \cdot T_1(T_{VV}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_1(T_{VRT})}{dt} &= k_{VRT} \cdot p \cdot T_1(T_{VV}) - (k_{nr} + k_{SQ} \cdot p + k_p) \cdot T_1(T_{VRT}) \\ &= k_{VRT} \cdot p - k_2 \cdot T_1(T_{VRT}) \end{aligned}$$

Die Integration ergibt:

$$T_1(T_{VV}) = T_1^0(T_{VV}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (D5)$$

$$T_1(T_{VRT}) = \frac{k_{VRT} \cdot p \cdot T_1(T_{VV})}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (D6)$$

Die Emissionsintensität I ist mit der Triplettkonzentration über die strahlende Zerfallsrate k_p verknüpft:

$$I^{\#} = k_p^{\#} \cdot T_1(T_{VV})$$

$$I = k_p \cdot T_1(T_{VRT})$$

Die totale Emissionsintensität ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{tot}} &= I^{\#} + I \\
 I_{\text{tot}} &= \left(k_p^{\#} + \frac{k_p \cdot k_{\text{VRT}} \cdot p}{(k_2 - k_1)} \right) \cdot T_1^0(T_{\text{VV}}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} \\
 &\quad - \frac{k_p \cdot k_{\text{VRT}} \cdot p}{(k_2 - k_1)} \cdot T_1^0(T_{\text{VV}}) \cdot e^{-k_2 \cdot t}
 \end{aligned} \tag{D7}$$

Für den Zeitpunkt $t = 0$ gilt als Grenzfall von Gleichung (D7):

$$I_{\text{tot}} = k_p^{\#} \cdot T_1^0(T_{\text{VV}}) \tag{D8}$$

Mit der Annahme, daß sich während des kurzen Aufheizvorgangs durch den IR-Puls die Triplettkonzentration nicht ändert, gilt:

$$\frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{ungestört}}} = \frac{k_p(T_{\text{VV}})}{k_p(295 \text{ K})} \tag{D9}$$

D.1.3.1. ABLEITUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER STRAHLENDEN RATE k_p

Mit der Beziehung der Emissionsintensitäten zu den strahlenden Triplettzerfallsraten k_p aus (D9) kann aus dem Verhältnis der Intensitäten des Spikes (I_{tot}) und des ungestörten Zerfalls ($I_{\text{ungestört}}$) die Temperaturabhängigkeit von k_p abgeleitet werden.

Da bei hohen Pulsenergien die experimentelle maximale Zerfallsamplitude (siehe Abb.C10) durch den anschließenden schnellen Zerfall nicht der "theoretisch" zu erwartenden maximalen Spikeamplitude entsprach, haben wir diese Spike-

amplitude durch Extrapolation der schnellen Zerfallskomponente k_{fast} in der semilogarithmischen Darstellung auf den Zeitpunkt der maximalen experimentellen Amplitude ermittelt. Diese korrigierten Amplitudenverhältnisse I_M/I_0 sind in Abb.C13 gezeigt. Durch Umrechnung des IR-Laserenergieflusses in die jeweils absorbierte Energie pro Molekül konnte die entsprechende Schwingungstemperatur ermittelt werden, die in diesem Fall der Temperatur nach VV-Relaxation, T_{VV} , entspricht. Der Wert der strahlenden Zerfallsrate k_p wurde sowohl für Propinal als auch für Propinal α -D mit $k_p = 710 \text{ s}^{-1}$ bei 295 K angenommen (58,67).

Diese Auswertemethode lieferte die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rate k_p . Ein weiteres Ziel war die Ermittlung des Temperaturverlaufs der unimolekularen nichtstrahlenden Zerfallsrate k_{nr} .

D.1.3.2. ABLEITUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER NICHTSTRALENDEN RATE k_{nr}

Um aus den experimentellen Zerfallskomponenten k_{fast} und k_{slow} die Raten k_{nr}^{**} und k_{nr} ableiten zu können, führten wir anhand von Gleichung (D7) Computersimulationen durch. Diese Simulationen waren notwendig, da die Raten k_{fast} und k_{slow} experimentell ermittelte Werte darstellten, deren gegenseitige Beeinflussung wir nicht kannten. Innerhalb eines Fehlers von ca. $\pm 5 \%$ in der logarithmischen Darstellung ergab sich:

$$k_{fast} = k_p^{**} + (k_{nr}^{**} + k_{SQ \cdot p}^{**}) \quad (D10)$$

$$k_{slow} = k_p + (k_{nr} + k_{SQ \cdot p}) \quad (D11)$$

Die Variation von k_{VRT} im Bereich von $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ bis 10^5 s^{-1} beeinflusste bei diesen Simulationen die Raten k_{fast} und k_{slow} innerhalb dieser Fehlergrenze nicht, sondern bestimmte in der logarithmischen Darstellung ($\ln I$ gegen t) vielmehr den Knickpunkt zwischen den beiden linearen Kurven-

anteilen. Dieses Ergebnis erlaubt es, k_{fast} und k_{slow} gegen die Schwingungstemperatur Θ_V (T_{VV} bzw. T_{VRT}) aufzutragen, was in Abb.D2 für einen Propinaldruck von 0.7 torr dargestellt ist. Das Verhalten bei den Drucken 0.35 torr und 1.4 torr ist identisch. Zum Vergleich sind in dieser Abbildung die Ergebnisse der thermischen Heizung bei einem Druck von 0.7 torr hinzugefügt, deren Temperatur der Temperatur T_{VRT} bei der Laserheizung entsprechen sollte. Die gute Übereinstimmung spricht für das Modell, das unserer Datenauswertung zugrunde liegt. Vollkommen vergleichbar sind beide Aufheizmethoden jedoch nicht, da die thermischen Experimente unter isochoren, die lasergeheizten jedoch unter isobaren Druckverhältnissen ablaufen.

Die Zerfallsraten k_{fast} und k_{slow} beinhalten die strahlende Zerfallsrate k_p sowie die nichtstrahlenden Komponenten k_{nr} und den stoßkontrollierten Anteil $k_{\text{SQ} \cdot p}$. Der strahlende Anteil k_p ist bereits bekannt. Aussagen über den nichtstrahlenden stoßkontrollierten Anteil $k_{\text{SQ} \cdot p}$ sind nur aus den Stern-Vollmer-Experimenten bei thermischer Heizung zugänglich. Die lineare Extrapolation des stoßzahlkorrigierten Löscherquerschnitts aus Abb.C4 auf 800 K ergibt einen Löscherquerschnitt von $\sigma_{\text{SQ}} \approx 0.04 \text{ \AA}^2$. Nach der VV-Relaxation, während Periode II, ergibt diese Extrapolation eine Löschrates von $k_{\text{SQ}} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, da die Stoßrate aufgrund der nicht erhöhten Translationstemperatur der Stoßrate bei Raumtemperatur entspricht. Nach der VRT-Relaxation, während Periode III sinkt die Teilchendichte durch die isobare Expansion um den Faktor 295/800, so daß aus Abb.C3 mit dieser Korrektur eine Löschrates von $k_{\text{SQ}} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ausgerechnet werden kann. Der Vergleich mit den entsprechenden Werten der Zerfallsraten von k_{fast} und k_{slow} zeigt, daß der stoßkontrollierte Anteil am Gesamtzerfall bei dieser Temperatur vernachlässigt werden kann. Da diese Extrapolation der thermischen Löscherquerschnitte nur als Anhaltspunkt zu werten ist, haben wir in den folgenden Berechnungen eine temperatur-

unabhängige Löschrates von $k_{SQ} = 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (67) benutzt, die für Raumtemperatur gilt. Der Unterschied zu dem Wert von $k_{SQ} = 1.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ für 295 K aus Abb.C3 könnte mit dem sehr viel kleineren Durchmesser der Meßzelle als in Ref.(67) erklärt werden.

Bereits bei Temperaturen $T > 400 \text{ K}$ kann dieser Stoßanteil aber ohnehin vernachlässigt werden. Die strahlungslose unimolekulare Zerfallsrate k_{nr} kann damit aus

$$k_{nr}(T_{VV}) = k_{fast} - k_p^{\#} - k_{SQ} \cdot p$$

$$k_{nr}(T_{VRT}) = k_{slow} - k_p - k_{SQ} \cdot p \quad (D12)$$

berechnet werden. Diese strahlungslose Zerfallsrate kann eine direkte photochemische Zersetzung des Triplets, aber auch ein Intersystem Crossing-Prozeß $ISC(T_1 \rightarrow S_0)$ bedeuten. Im Falle einer photochemischen Zersetzung sollte eine Arrhenius-Kinetik mit $k_{PC} = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$ anwendbar sein, die die Photochemie-Rate k_{PC} mit der Aktivierungsenergie E_a und der Temperatur verknüpft. In diesem Ansatz wird eine Linearität in der Darstellung $\ln k$ gegen $1/T$ erwartet. Diese Auftragung ist in Abb.D4 für einen Propinaldruck von 0.7 torr exemplarisch gezeigt. Die offensichtliche Nicht-linearität ist ein Indiz gegen eine direkte photochemische Reaktion aus dem Triplettzustand. Zur weiteren Klärung wurden photochemische Untersuchungen mit kombinierter UV + IR-Anregung durchgeführt. Diese Resultate werden im Abschnitt D.3. diskutiert, da sie zur Frage einer direkten T_1 -Dissoziation nicht herangezogen werden können. Für eine Erklärung des strahlungslosen Zerfalls mit $ISC(T_1 \rightarrow S_0)$ sprechen zwei theoretische Untersuchungen (67,70), die den strahlungslosen Zerfall des Triplets sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur analog zu unseren Experimenten als $ISC(T_1 \rightarrow S_0)$ beschreiben.

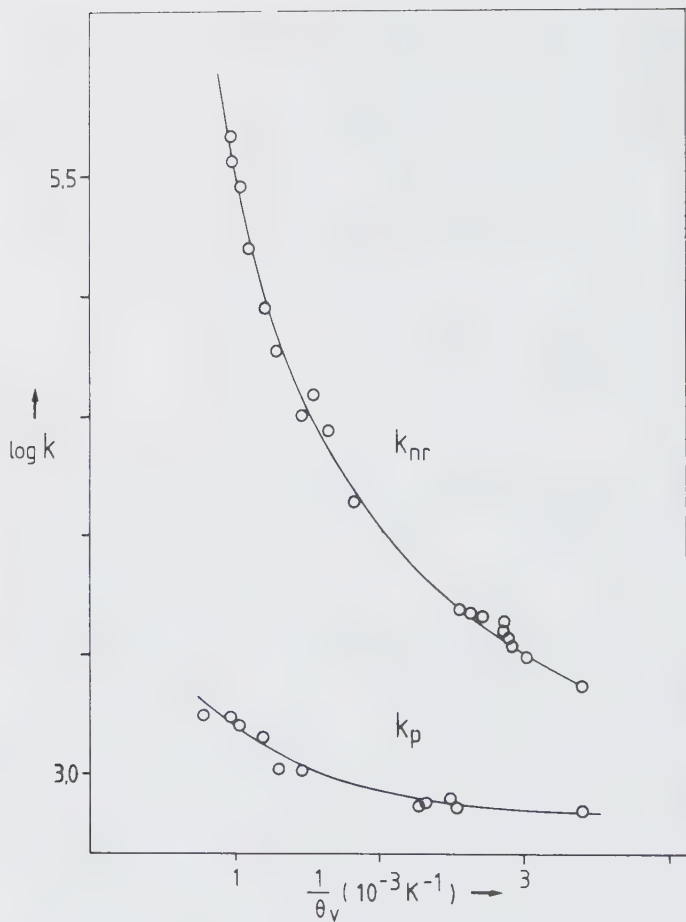


Abb.D4: Abhängigkeit der unimolekularen Triplettzerfallsrate k_{nr} und der strahlenden Rate k_p von der inversen Schwingungstemperatur θ_v bei IR-Laserheizung.

Propinaldruck: 0.7 torr

Eine Linearität in der Darstellung $\log k_{nr}$ gegen die Überschußenergie, wie sie auch im vorliegenden Fall besteht, wurde als phänomenologischer Befund bereits bei mehreren Systemen gefunden und als photophysikalische Desaktivierung interpretiert. Als Beispiele seien Naphtylamin (81,82), Formaldehyd (28), Benzaldehyd (80), Naphtalin (83) sowie Acetophenon und Indanon (79) genannt.

Die Temperatur ist ein präziserer Informationswert als die Überschußenergie, da sie eine Boltzmann-Verteilung der Überschußenergie voraussetzt.

In Abb.D5 ist der Logarithmus der nichtstrahlenden Zerfallsrate k_{nr} , die als $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ interpretiert wurde, von der Schwingungstemperatur θ_v aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nicht mehr unterschieden zwischen Meßpunkten, die aus k_{fast} und k_{slow} errechnet wurden. Der Temperaturverlauf der strahlenden Rate k_p ist in dieser Abbildung ebenfalls enthalten. Da unsere Meßmethode nur relative Werte für k_p lieferte, wurde für 295 K ein Wert $k_p = 710 \text{ s}^{-1}$ für Propinal als auch für Propinal α -D benutzt. Der Temperaturverlauf von $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ und k_p läßt sich in guter Näherung als Gerade beschreiben.

Die Steigungen betragen:

$$\begin{aligned} \frac{d \log k_{ISC}}{d \theta_v} &= 2.9 (\pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{f. Propinal} \\ &= 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{f. Propinal } \alpha\text{-D} \end{aligned} \quad (D13)$$

$$\frac{d \log k_p}{d \theta_v} = 9.0 (\pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \text{für beide Isotope} \quad (D14)$$

Nach einem Modell von Albrecht (84) wurde die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rate k_p durch

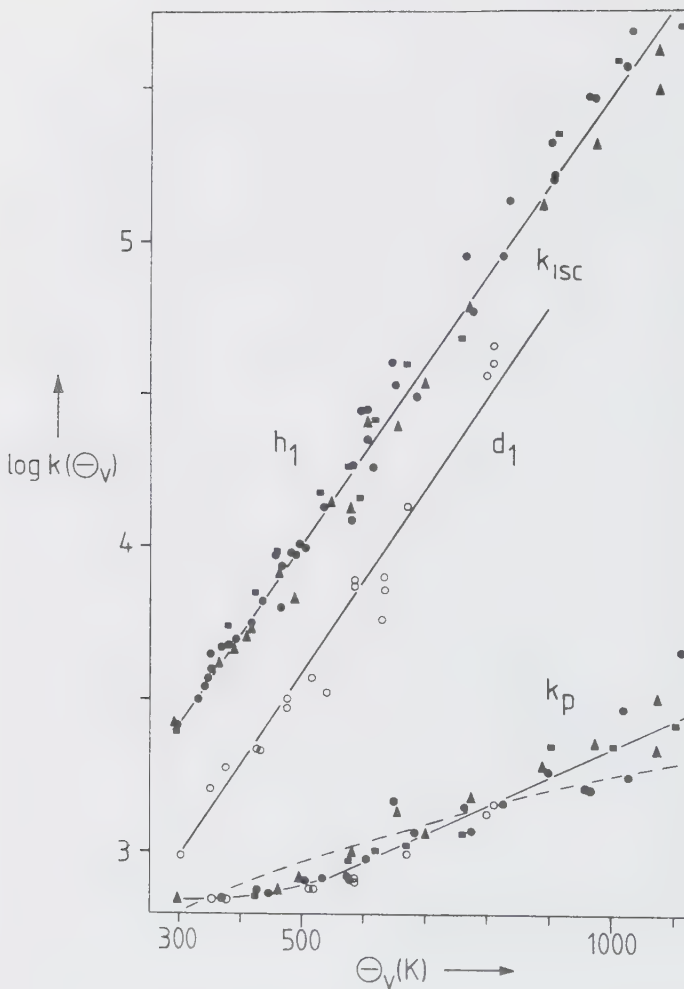


Abb.D5: Abhängigkeit der Tripletzerfallsraten $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ und k_p von der Schwingungstemperatur Θ_V bei einem Propinaldruck von 0.35 torr ($\blacktriangle$); 0.7 torr ($\bullet$) und 1.4 torr ($\blacksquare$), sowie Propinal α -D ($\circ$) bei 0.7 torr. Die durchbrochene Linie zeigt den Verlauf der berechneten Rate k_p nach Gleichung (D15) für $\nu_{12} = 340 \text{ cm}^{-1}$.

$$k_p(\theta_v) = A + B \cdot \coth(h \cdot v / 2 \cdot k \cdot \theta_v) \quad (D15)$$

ausgerechnet. $h \cdot v$ ist die Energie der den strahlenden Prozeß induzierenden Schwingungsmode im T_1 -Zustand. Weitgehend von den Kernkoordinaten unabhängige Anteile sind in den Parametern A und B zusammengefaßt, deren Werte den Verlauf der Temperaturabhängigkeit nicht wesentlich beeinflussen. Aufgrund der Symmetrien des S_0 -Zustands ($^1A'$) und des Triplettzustands ($^3A''$) ist eine vibronisch induzierte Erhöhung der Emissionsintensität durch Schwingungen der Symmetrie a'' zu erwarten. Die Schwingungsenergien der a'' -Moden v_{10} , v_{11} , v_{12} von Propinal und Propinal α -D sind im T_1 -Zustand sehr ähnlich, so daß auch die Resetzung dieser Moden bei gleicher Temperatur nicht stark verschieden ist. Der Verlauf der Rate $k_p(\theta_v)$ nach Gleichung (D15) in Abb.D5 wurde mit einem Wert von $h \cdot v = 340 \text{ cm}^{-1}$ für die Energie der v_{12} -Mode errechnet.

D.1.3.3. EMISSIONSAUSBEUTE BEI IR-HEIZUNG DES TRIPLETTS

Obwohl die strahlende Rate k_p mit steigender Temperatur zunimmt, sinkt die Emissionsausbeute, die von der strahlenden Rate k_p und der Gesamtzerfallsrate k_m nach

$$\phi_{EM} = k_p / k_m$$

mit $k_m = k_p + k_{nr} + k_{SQ} \cdot p$ ($+k_{VRT} \cdot p$ bei Zerfall des Triplets nach VV-Equilibration) abhängt, durch die noch stärkere Zunahme der nichtstrahlenden Rate k_{nr} . Als experimentelles Maß für die Emissionsausbeute wurden die Flächen der ungestörten Emission A_0 und der IR-gestörten Emission A durch Integration über die wellenlängenintegriert gemessenen Zerfälle ausgerechnet. In Abb.C14 ist der Temperaturverlauf der Emissionsausbeute ϕ_{EM} dem Flächenverhältnis A/A_0 gegenübergestellt. Die Fläche A repräsentiert hierbei eine relative

Emissionsausbeute, die über die Schwingungstemperaturen T_{VV} und T_{VRT} gemittelt ist.

D.1.3.4. ABSCHÄTZUNG FÜR k_{VRT}

Innerhalb unseres Modells ist die Temperaturabhängigkeit aller Triplettzerfallsraten aus experimentell zugänglichen Daten ableitbar. Eine Ausnahme hiervon bildet lediglich k_{VRT} , die Relaxationsrate, mit der die in das Molekül gepumpte Vibrationsenergie auf die Freiheitsgrade der Rotation und der Translation verteilt wird. Um Werte für k_{VRT} abschätzen zu können, haben wir Computersimulationen auf der Basis von Gleichung (D7) und dem nach den bisher geschilderten Methoden ermittelten Satz von Zerfallsraten durchgeführt. Die Auswirkungen einer Variation von k_{VRT} im Bereich 10^4 s^{-1} - 10^5 s^{-1} (bei einem bestimmten Propinaldruck) auf das zeitliche Zerfallsprofil wurde studiert. Zum Vergleich der experimentell gemessenen Zerfälle mit diesen errechneten Kurvenscharen wurde eine Normierung auf das experimentelle Spikemaximum vorgenommen und die größtmögliche Übereinstimmung durch Verschieben entlang der Zeitachse gesucht. Die Resultate dieser Simulationen für einen Propinaldruck von 0.7 torr sind in Abb.D6 dargestellt. Als Ergebnis der Anpassungen für die mittleren absorbierten IR-Energien $E_{\text{abs}} = 850 \text{ cm}^{-1}$, 1930 cm^{-1} und 2360 cm^{-1} ergeben sich Werte von $k_{VRT} = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $3.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Der Trend dieser Werte, eine Abnahme von k_{VRT} mit zunehmender Schwingungsenergie, deutet an, daß zur Equilibrierung von höheren Schwingungsenergien auf alle Freiheitsgrade eine längere Zeit erforderlich ist. Als Mittelwert kann für diese absorbierte Energien angegeben werden: $k_{VRT} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Zum Vergleich sei nochmals der Wert von Guillory et al. genannt: $k_{VRT} = 9.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (63).

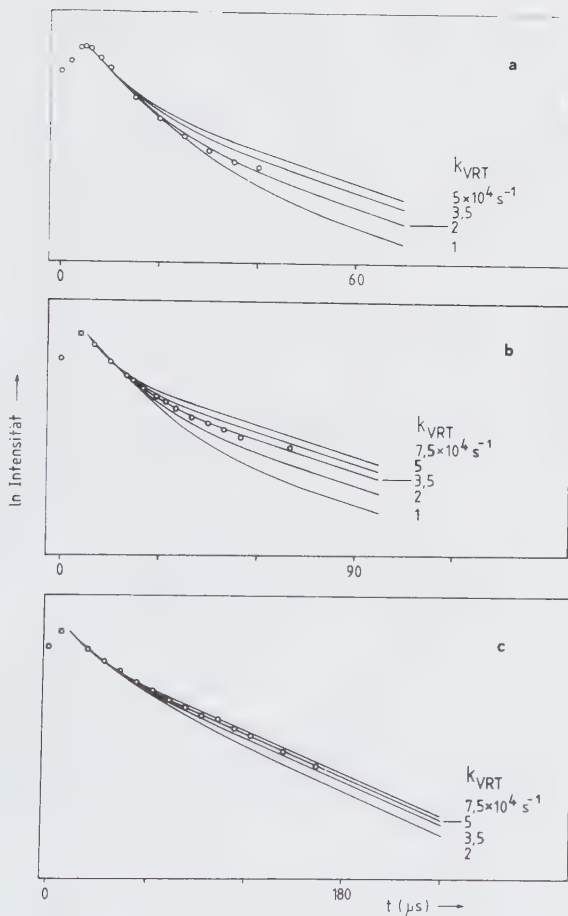


Abb.D6: Vergleich von rechner simulierten Tripletzerfällen mit einer Variation von k_{VRT} und den experimentell beobachteten Zerfällen.

Die mittlere absorbierte IR-Energie pro Molekül betrug a) 2360 cm^{-1} , b) 1930 cm^{-1} , c) 850 cm^{-1} .

Der Propinaldruck war 0.7 torr.

D.1.4. INTERPRETATION DER ERGEBNISSE BEI VERTAUSCHTER PULSFOLGE, IR- VOR UV-LASER

In der bisherigen Interpretation war eine Abnahme der Temperatur der Moleküle auf der Zeitskala ihrer Zerfälle ausschließlich durch eine Zunahme der Molekülfreiheitsgrade aufgrund der VRT-Relaxation angenommen worden.

Eine andere Möglichkeit, nämlich Energieabfluß aus der bestrahlten Zone, wurde vernachlässigt. Diese Annahme konnte experimentell überprüft werden, indem die Moleküle zuerst durch den IR-Puls aufgeheizt wurden. Dann erst folgte der UV-Puls. Der Triplettzustand wurde populiert und zerfiel nach dem Temperatenausgleich mit den Badmolekülen.

Bei einer zeitlichen Verzögerung zwischen den beiden Pulsen innerhalb der Triplettlebensdauer können die Zerfallsraten direkt mit den Resultaten der Pulsfolge UV vor IR verglichen werden. Die Beobachtung des Temperaturverlaufs bei der Pulsfolge UV vor IR ist aber auf den Zeitraum des Zerfalls des Triplets (als strahlenden Indikators) beschränkt. Aussagen über einen längeren Zeitraum sind daher nur durch Experimente bei der Pulsfolge IR vor UV mit einer größeren Variation der Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen möglich. Die Resultate aus Abb.C17 wurden mit der Pulsfolge IR vor UV mit verschiedener Zeitverzögerung Δt zwischen beiden Pulsen bei einem Propinaldruck von 0.7 torr und einem IR-Energiefluß von 0.37 J/cm^2 ermittelt. Bis zu einem Zeitintervall $\Delta t = 50 \text{ } \mu\text{s}$ ergab sich ein biexponentieller Zerfall mit einem Wert für $k_{\text{fast}} = 2.3 (\pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{slow}} = 1.0 (\pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die Gesamtzerfallsrate bei einer Zeitverzögerung $\Delta t > 50 \text{ } \mu\text{s}$ war exponentiell und entsprach innerhalb einer Verzögerung von 100 μs bis 1 ms den Werten von k_{slow} bei $\Delta t \leq 50 \text{ } \mu\text{s}$.

Die Temperaturen betragen unter diesen Bedingungen bei einem Laserfluß von 0.37 J/cm^2 : $T_{\text{VV}} = 600 \text{ K}$, $T_{\text{VRT}} = 480 \text{ K}$.

Aus Abb.D2 können somit die entsprechenden Raten bei der Pulsfolge UV vor IR entnommen werden:

$\log k_{\text{fast}} = 4.55$, $\log k_{\text{slow}} = 4.12$. Mit $\log k_{\text{fast}} = 4.36$ und $\log k_{\text{slow}} = 4.0$ bei der Pulsfolge IR vor UV führen beide Meßmethoden zu vergleichbaren Ergebnissen. Da die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten in diesem Fall eine empfindliche Sonde für Temperaturveränderungen darstellen, kann folgendes abgeleitet werden:

- 1) Eine weitgehend konstante Temperatur T_{VRT} ist bei einem Propinaldruck von 0.7 torr nach einer Zeit $\Delta t > 50 \mu\text{s}$ nach dem IR-Puls zu beobachten. Die VRT-Relaxationsrate liegt daher im Bereich $k_{\text{VRT}} \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ (bzw. $k_{\text{VRT}} \approx 1.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$), in Übereinstimmung mit den Resultaten aus Abschnitt D.1.3.4.
- 2) Die Gesamtzerfallsraten im Bereich einer Zeitverzögerung $\Delta t > 50 \mu\text{s} - 1 \text{ ms}$ entsprechen der Rate k_{slow} im Bereich $\Delta \leq 50 \mu\text{s}$. Im Rahmen unserer Interpretation bestätigt dieses Resultat unseren Auswertemodus zur Bestimmung von k_{nr} aus k_{fast} und k_{slow} , da die Übereinstimmung der Gesamtzerfallsrate mit k_{slow} eine Verfälschung der Rate k_{slow} durch die Rate k_{fast} weitgehend ausschließt.
- 3) Eine Temperaturerniedrigung durch Wärmeleitung aus der bestrahlten Zone in die unbestrahlte Zone ist erst nach ca. 1 ms nach dem IR-Puls festzustellen.

Eine zunächst nicht so klar interpretierbare Größe wie die Zerfallsraten stellt die Spikeamplitude und ihre Abhängigkeit vom IR-Laserfluß und der Zeitverzögerung zwischen dem IR-Puls und dem UV-Puls dar.

Bei einem konstanten IR-Energiefluß von 1.5 J/cm^2 ist aus Abb.C16 wiederum bei einer Verzögerungszeit von $50 \mu\text{s} - 1 \text{ ms}$ zwischen beiden Pulsen eine konstante Emissionsamplitude zu erkennen. Erst nach $\Delta t \approx 1 \text{ s}$ ist keine Auswirkung der in die bestrahlte Zone gepumpten IR-Energie auf die Amplitude festzustellen. Aus der IR-Flußabhängigkeit der Amplitude in

Abb.C15 ist allerdings zu entnehmen, daß sich die Amplitude im Bereich $\Phi_{IR} = 0.5 - 1.5 \text{ J/cm}^2$ nahezu konstant verhält, so daß ein Wärmeabfluß von ca. 75 % der absorbierten Energie aus der bestrahlten Zone unter den Bedingungen von Abb.C16 kaum festzustellen wäre. Eine überschlagsmäßige Abschätzung der Wärmeleitung in Abschnitt E.1. zeigt jedoch, daß auch bei einem Energiefluß von 1.5 J/cm^2 der Wärmeabfluß keine Auswirkung auf die Zerfallskinetik haben sollte.

Eine bemerkenswerte Gegenläufigkeit des Verhaltens der Emissionsamplitude relativ zur ungestörten Amplitude ergibt sich aus dem Vergleich von Abb.C12 und Abb.C15 bei der Pulsfolge UV+IR bzw. IR+UV. Beide Abbildungen zeigen experimentell ermittelte Parameter ohne Amplitudenkorrektur. Bei der Pulsfolge UV vor IR tritt eine Erhöhung der Emissionsintensität auf, die mit einer Erhöhung der strahlenden Rate k_p bei der Temperatur T_{VV} begründet wurde. Bei der umgekehrten Pulsfolge (IR+UV) werden zuerst die S_0 -Moleküle aufgeheizt, erst anschließend erfolgt die Absorption von UV-Photonen. Bei einer Zeitverzögerung von $80 \mu\text{s}$ zwischen beiden Laserpulsen wird die absorbierte IR-Energie bereits auf alle Freiheitsgrade (Vibration, Rotation, Translation) verteilt sein, wie aus Abb.C17 abgeleitet werden kann. Bei einem IR-Energiefluß von 1 J/cm^2 beträgt die mittlere absorbierte Energie $E_{abs} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ und die Temperatur T_{VRT} ist 735 K . Nach Absorption eines UV-Photons ($\lambda = 337 \text{ nm}$) wird der S_1 -Zustand demzufolge mit einer höheren Überschußenergie gebildet als bei Raumtemperatur. Wenn unter diesen Bedingungen eine Thermalisierung des Singletts S_1 während seiner Lebensdauer erfolgt, so bleibt die Badtemperatur $T_{VRT} = 735 \text{ K}$ während der S_1 -Lebenszeit erhalten. Eine Badequilibrierung des S_1 auf Raumtemperatur 295 K , wie sie bei der Pulsfolge UV vor IR mit einer Mindestverzögerung $\Delta t > 5 \mu\text{s}$ möglich wäre, kann somit nicht stattfinden. Gemäß den bisherigen Erkenntnissen wird im T_1 -Zustand unter diesen Bedingungen eine schnelle Badequilibrierung eintreten.

Die Emissionsamplitude der Phosphoreszenz hängt außer von der strahlenden Rate k_p auch noch von der Quantenausbeute der Triplettpopulation $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ ab. Bei der Pulsfolge UV vor IR ist die Zunahme der Emissionsintensität durch den Temperatursprung auf T_{VV} verursacht. Bei der Pulsfolge IR vor UV führt dieselbe absorbierte Energie aber nur zu einer Temperatur T_{VRT} , da die VRT-Relaxation bereits abgeschlossen ist. Dies bedeutet eine nicht vollkommene Vergleichbarkeit der Amplitudenverhältnisse aus Abb.C12 und Abb.C15. Die gegenläufige Tendenz, eine Erhöhung bei der Pulsfolge UV vor IR und eine Verringerung bei der Pulsfolge IR vor UV, wird davon jedoch nicht berührt. Über eine Erklärung dieser Beobachtung kann nur spekuliert werden. Dieser Effekt kann Ausdruck sein für das effizientere Auftreten eines anderen strahlungslosen Kanals als Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) mit wachsender Überschußenergie im S_1 -Zustand, der bei den bisherigen Experimenten eventuell durch eine schnelle intermolekulare Relaxation im S_1 verdeckt wurde. Eine andere Erklärung könnte darin zu sehen sein, daß der UV-Absorptionsquerschnitt bei der heißen Absorption drastisch abnimmt. Eine Verringerung um den Faktor 15, wie er zur Amplitudenverminderung bei 1 J/cm^2 notwendig wäre, ist aber unwahrscheinlich. Als experimenteller Anhaltspunkt sei an dieser Stelle das Verhalten von Aceton oder Diäthylketon vermerkt, die bei einer Anregung mit $\lambda = 312 \text{ nm}$ bei Aufheizung auf 120°C eine um den Faktor ≈ 2 höhere Absorption zeigen. Wenn es gelingt, die Temperaturabhängigkeit des UV-Absorptionsquerschnitts von Propinal zu messen, kann daher aus den bereits zusammengetragenen Daten über den Triplettzerfall indirekt auf strahlungslose Prozesse im Singlettzustand S_1 geschlossen werden.

In einer Zusammenfassung der Ergebnisse des IR-gestörten Tripletterfalls von Propinal kann festgehalten werden, daß sich die beobachteten kinetischen Veränderungen (Auftreten einer Erhöhung der Emissionsintensität mit nachfolgendem beschleunigten nichtexponentiellen Zerfall) mit dem Auftreten einer einzigen intermediären Spezies, des schwingungsangeregten Triplets, beschreiben lassen. Es sind keine experimentellen Hinweise für eine Beteiligung des S_1 -Zustands am Tripletterfall durch einen inversen Intersystem Crossing-Prozeß $\Phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ gegeben, obwohl die Überschußenergie des Triplets bei diesen Anhebungsbedingungen für eine solche inverse elektronische Relaxation ausreichen würde. Im Falle eines retro-ISC ($T_1 \rightarrow S_1$)-Prozesses würden die Raten $k_f = 8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (71) bzw. $1.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (58) und $k_{IC} = 7.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} + 1.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (D33) einen irreversiblen dissipativen Zerfallskanal darstellen, und eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f < 0.07$ wäre zu erwarten. Aus den Spektren der IR-gestörten Emission (siehe Abb.C6 und Abb.C7) ist aber keine intensive Emissionsbande zu identifizieren, die der O-O-Bande der Fluoreszenz mit Sicherheit zuzuordnen ist. Eine Erklärung der zusätzlichen Banden bei IR-Heizung des Triplets ist durch die Möglichkeit der heißen Phosphoreszenz gegeben. Allein mit den Schwingungsfrequenzen der ν_4 -Mode, deren Progressionsbanden in der kalten Phosphoreszenz dominieren, im S_0 - und T_1 -Zustand (mit 1700 cm^{-1} bzw. 1300 cm^{-1}) ergibt sich bereits eine heiße Progression mit möglichen Emissionsbanden im Bereich der IR-induzierten Emission. Unsere Interpretation steht damit im Gegensatz zu der Deutung ähnlicher Beobachtungen bei IR-Störung des Tripletterfalls von Biacetyl, bei dem die Autoren von einem retro-ISC($T_1 \rightarrow S_1$) ausgehen (21,23).

D.2. PHOTOCHEMIE BEI UV-ANREGUNG

Wie bereits erwähnt, ist bisher nur wenig über die Photochemie von Propinal bekannt, im Gegensatz zu ähnlichen Molekülen wie Glyoxal, H_2CO , Biacetyl etc.

Der wahrscheinlichste Grund hierfür ist, daß bei den Drucken und Temperaturen der Photolyse dieser Moleküle bei Propinal eine starke Polymerisation festzustellen ist. Es mußten daher Bedingungen gefunden werden, die Photolyse und die Produktanalyse bei geringen Drucken durchführen zu können. Ein Beispiel für die Druckabhängigkeit der Photochemie im Bereich 250 mtorr - 10 torr ist in Abb.C20 bei UV-Laseranregung mit $\lambda = 351 \text{ nm}$ gezeigt. Der Vergleich mit den Quantenausbeuten bei stationärer Photolyse bei $\lambda = 382 \text{ nm}$ (siehe Abb.C18 und Tab.C1) verdeutlicht, daß eine Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden bei einem Propinaldruck $p \leq 1.0 \text{ torr}$ gegeben ist, während bei $p > 1 \text{ torr}$ möglicherweise bimolekulare Reaktionen oder Polymerisationen ablaufen. Dieses Druckverhalten bei $p > 1 \text{ torr}$ ist auch bei stationärer Anregung mit 336.4 nm zu beobachten. In der folgenden Diskussion werden daher nur die Ergebnisse der Quantenausbeuten bei einem Druck $p \leq 1 \text{ torr}$ betrachtet. Das auch in diesem Druckbereich nicht völlig identische Druckverhalten der Quantenausbeuten von CO und Acetylen kann auf einen noch ablaufenden kleinen Anteil von Sekundärreaktionen von Acetylen zurückzuführen sein. Da die bisherigen Arbeiten zur Photochemie von Propinal (60,61) bei einem Druck von 2-5 torr durchgeführt wurden, konnten die Autoren eine photochemische Zersetzung erst bei einer Anregung mit $\lambda \leq 347.6 \text{ nm}$ feststellen. Die Grenzwerte der Quantenausbeuten $\phi_{\text{CO}} \approx 1.6 - 2$ bei $\lambda = 312 \text{ nm}$ stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit im Druckbereich 0.25 torr bis 1.0 torr gemessenen Daten von $\phi_{\text{CO}} \approx 1.7$ überein. Das Verschwinden des Photoprodukts Acetylen bei einer Photolysetemperatur von ca. 100°C (60a) deutet auf eine Polymerisationsreaktion hin, an der Acetylen, nicht aber CO, beteiligt ist.

Die wichtigsten Meßergebnisse der Experimente zu den UV-Quantenausbeuten seien rekapituliert:

- 1) Nach Anregung von Propinal in die O-O-Bande der Fluoreszenz (26163 cm^{-1} , 382.2 nm) bis zu einer Energie von 29100 cm^{-1} (343.5 nm), die einer Überschußenergie von 2950 cm^{-1} im S_1 entspricht, sind die Produktquantenausbeuten energieinvariant, zeigen aber eine sinkende Tendenz mit steigendem Druck. Die Werte der Quantenausbeuten für CO liegen zwischen $\phi_{\text{CO}} = 0.5 - 0.7$ im Druckbereich $0.25 - 1.0 \text{ torr}$.
- 2) Im Bereich einer Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(S_1) = 2950 \text{ cm}^{-1}$ bis 4845 cm^{-1} steigen die Quantenausbeuten auf Werte $\phi_{\text{CO}} \approx 1.7$ an.
- 3) Nahezu druckunabhängig bleibt der Wert $\phi_{\text{CO}} \approx 1.7$ bis zu einer Überschußenergie $E_{\text{exc}}(S_1) = 6305 \text{ cm}^{-1}$ konstant (eingestrahlte Wellenlänge: 308 nm).
- 4) Experimente mit einem Zusatz von Biacetyl, das als effizienter Triplettlöcher wirkt, zeigen eine deutliche Abnahme der Photochemie bei Anregung mit 382 nm und 347.6 nm , jedoch keinen Effekt bei 308 nm .

Diese Ergebnisse lassen eine klare Trennung in zwei Energiebereiche zu, die einmal durch eine Photochemiequantenausbeute $\phi < 1$ im Energiebereich $E_{\text{exc}}(S_1) = 0 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ (Energiebereich I) und zum anderen durch Quantenausbeuten $\phi > 1$ im Bereich $E_{\text{exc}}(S_1) = 4845 - 6305 \text{ cm}^{-1}$ (Energiebereich II) gekennzeichnet sind.

In der folgenden Diskussion soll Wert auf die Behandlung von Fragen gelegt werden, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Photochemie stehen (wie die Frage des reaktiven Zustands, Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung, etc.), es soll aber auch versucht werden, aus diesen photochemischen Daten Rückschlüsse auf andere strahlungslose Desaktivierungsprozesse photophysikalischer Art zu ziehen.

D.2.1. PHOTOCHEMIE VOM ENERGETISCHEN STANDPUNKT

Ein photochemischer Kanal stellt zunächst einmal einen nicht-strahlenden Zerfallskanal dar. Da bei kinetischen Zerfallsanalysen aber in der Regel nur Totalraten gemessen werden, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Raten beinhalten, kann selbst bei Kenntnis der strahlenden Raten (die z.B. durch Messen der Quantenausbeuten zugänglich sind) zumeist nicht zwischen strahlungslosen photophysikalischen oder photochemischen Prozessen unterschieden werden.

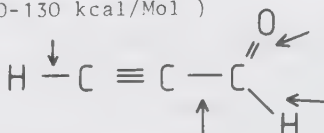
Unter diesen experimentellen Bedingungen bedeutet die Frage nach dem reaktiven Zustand der Photochemie von Propinal also, ob die Photochemie von den angeregten elektronischen Zuständen S_1 oder T_1 ausgeht, oder aber im schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand S_0 stattfindet, der via Internal Conversion IC ($S_1 \rightarrow S_0$) und Intersystem Crossing ISC ($T_1 \rightarrow S_0$) bevölkert werden kann. Eine Reaktion aus diesen Zuständen heraus stellt den einfachsten Fall dar; eine Komplikation kann sich durch das Auftreten von intermediären Stufen wie Isomeren, Dimeren etc. ergeben.

Der Gesamtenergieinhalt eines Propinalmoleküls nach Einstrahlung in die O-O-Bande der Fluoreszenz beträgt 75 kcal/Mol. Eine Abschätzung der Bindungsenergien im Molekül zeigt, daß für einen Bindungsbruch, und damit für das Auftreten von freien Radikalen, mindestens eine Energie von ca. 87 kcal/Mol notwendig ist.

$$E_{\text{Dissoziation}}^{(S_0)} > 87 \text{ kcal/Mol} \quad (\text{D16})$$

Aufgrung der leichteren Zuordnungsmöglichkeit wird in der folgenden Betrachtung einiger Bindungsenergien im Propinalmolekül die Bezeichnung der jeweiligen Bindung mit der Bezeichnung der entsprechenden Streckschwingung synonym verwendet.

ν_1 (100-130 kcal/Mol)



ν_4 ($\approx$ 130 kcal/Mol)

ν_2 ($\approx$ 87 kcal/Mol)

ν_6 ($\approx$ 100 kcal/Mol)

abgeschätzte Bindungsenergien im Propinalmolekül

Die ν_2 -CH-Bindung von Propinal wird eine Energie von $\Delta H \approx 87$ kcal/Mol aufweisen, wie ein Vergleich mit den ähnlichen Molekülen Acrolein (85), Formaldehyd (86) und Benzaldehyd (87) (mit $\Delta H = 87 \pm 1, 88 \pm 1, 87 \pm 1$ kcal/Mol) zeigt. Die ν_6 -Bindung liegt mit einer Länge von $1.45 \text{ \AA}$ (36) zwischen einer C-C-Einfachbindung (ca. $1.54 \text{ \AA}$, 83 kcal/Mol) und einer C=C-Doppelbindung (ca. $1.33 \text{ \AA}$, 146 kcal/Mol). Ihre Energie wird daher im Bereich $\Delta H \approx 100$ kcal/Mol zu suchen sein. Die ν_1 -CH-Bindungsenergie liegt im Bereich $\Delta H \approx 100 - 130$ kcal/Mol. Für Acetylen C_2H_2 ist eine CH-Bindungsenergie von $\Delta H = 128 \pm 5$ kcal/Mol bekannt (88). Die CO- ν_4 -Bindung liegt bei $\Delta H = 130$ kcal/Mol (zum Vergleich: CO_2 : 127 kcal/Mol (89) und Formaldehyd (86,90)).

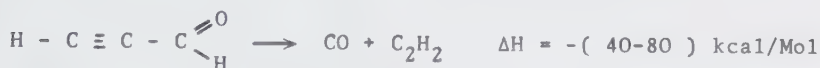
Bei Finstrahlung von Energie im Wellenlängenbereich 382 nm bis 343.5 nm, wie es dem Energiebereich I entspricht, besitzen die Moleküle eine Energie von 75 - 83 kcal/Mol. Es erscheint daher unwahrscheinlich, daß in diesem Bereich ein einfacher Bindungsbruch auftritt. Eine Dissoziation ist dagegen im Energiebereich II mit einer Energie von 88 - 93 kcal/Mol möglich.

Es soll in diesem Zusammenhang allerdings nicht vergessen werden, daß diese Energierechnung bereits eine Interpretation

vorwegnimmt: Wenn die Gesamtenergie zum Bindungsbruch zur Verfügung steht, muß die Reaktion im elektronischen Grundzustand S_0 erfolgen.

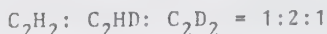
Für die photochemische Zersetzung von Propinal zu CO und Acetylen im Energiebereich I muß daher ein anderer Mechanismus als ein direkter Bindungsbruch angenommen werden.

Eine Photochemie unter Berücksichtigung der Energiebilanz ist möglich, wenn a) ein bimolekularer Mechanismus oder b) eine unimolekulare aber konzertierte Reaktion vorliegt. In beiden Fällen müssen Bindungen simultan gebrochen und andere Bindungen gebildet werden. Da CO eine Bindungsenthalpie von 257 kcal/Mol besitzt, verläuft die Reaktion zu CO und Acetylen exotherm mit $\Delta H \approx -(40-80)$ kcal/Mol.



Aussagen über den Anteil bimolekularer Prozesse an der photochemischen Zersetzung erlauben die Experimente der Photolyse einer Mischung von Propinal und des volldeutერიerten Isotops Propinal- D_2 . Bei einem signifikanten bimolekularen Anteil sollte das gemischte Acetylen C_2HD als Photoprodukt auftreten, während ausschließlich C_2H_2 und C_2D_2 auf monomolekulare Reaktionen hindeuten. Die UV-Absorptionsquerschnitte von Propinal und Propinal- D_2 sind sowohl bei 382 nm als auch bei 308 nm gleich, so daß die jeweils absorbierte Photonenzahl in direktem Verhältnis zum Partialdruck der beiden Mischungskomponenten steht (siehe Tab.C1 und C2). Aus den experimentellen Daten (siehe Tab.C4) ist ersichtlich, daß bei 382 nm der Anteil Propinal am Gesamtdruck $p_{\text{Prop}}/p_{\text{tot}} = 0.48$, so daß eine Quantenausbeute von $\Phi(C_2H_2) = 0.31$ im Falle einer unimolekularen Reaktion zu erwarten ist. Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Acetylenquantenausbeute im Mittel um ca. 8 % unter der CO-Quantenausbeute bei einem Druck von 0.5 torr liegt. Bei einer bimolekularen statistischen Reaktion eines 1:1-Gemisches von Propinal und Propinal- D_2 sollte

ein Verhältnis der Quantenausbeuten der Acetylene



auftreten. Dies würde eine Quantenausbeute $\phi(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.08$ erwarten lassen. Der tatsächlich gefundene Wert von $\phi(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.38$ deutet also auf eine weitgehend unimolekulare Reaktion bei der Anregung mit 382 nm hin.

Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 308 nm wurden ebenfalls Photolysen von Mischungen Propinal/Propinal- D_2 durchgeführt. Für die Gesamtdrucke $P_{\text{tot}} = 0.46$ torr, 0.714 torr und 0.78 torr beträgt das Verhältnis $P_{\text{Prop}}/P_{\text{tot}} = 0.41, 0.52$ und 0.55. Der Anteil der C_2H_2 -Quantenausbeute an der Gesamt-Acetylen-Quantenausbeute ($\phi \approx 1.4$) beträgt:

$$\phi(\text{C}_2\text{H}_2)/\phi(\text{Acetylen}) = 0.40, 0.41, 0.50.$$

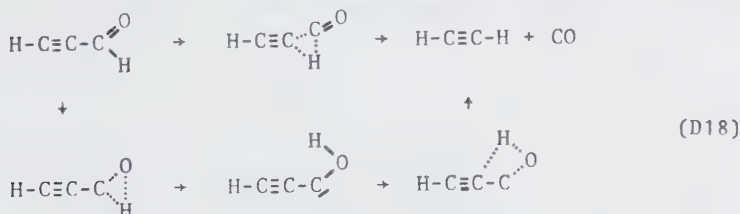
Im Falle einer bimolekularen Reaktion wird wiederum ein 1:2:1-Verhältnis der Acetylenisotope erwartet. Eine dabei auftretende Quantenausbeute $\phi \approx 0.35$ liegt wesentlich niedriger als der experimentell gefundene Wert von $\phi(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.56 - 0.7$ (siehe Tab.C4). Dieses Ergebnis bedeutet, daß innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen keine gemischten Acetylene C_2HD als Photoprodukte entstehen, obwohl eine Photochemiequantenausbeute $\phi_{\text{PC}} > 1$ klar auf einen Reaktionsmechanismus nicht-unimolekularer Art hindeutet.

Zur besseren Übersichtlichkeit erfolgt die weitere Diskussion der Photochemie in den beiden Energiebereichen I und II in getrennten Kapiteln.

D.2.2. PHOTOCHEMIE MIT LICHT DER WELLENLÄNGE 382 - 343,5 NM

Wie die Ergebnisse bei der Wellenlänge 308 nm zeigen, tritt kein gemischtes Acetylen C_2HD als Hauptprodukt der Photolyse eines 1:1-Gemisches von Propinal und Propinal- D_2 auf, obwohl die Reaktion mit einer Quantenausbeute $\phi_{\text{CO}} \approx 1.7$ nicht unimolekular ablaufen kann. Für den Mechanismus des photochemi-

schen Zerfalls im Energiebereich I ($\lambda = 382 - 343.5 \text{ nm}$) ist das innerhalb der Fehlergrenzen errechnete Fehlen von C_2HD als Photoprodukt kein gesichertes Kriterium einer Unterscheidung zwischen einer unimolekularen konzertierten Reaktion und einer bimolekularen Reaktion, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß der gleiche unbekannte Mechanismus wie bei 308 nm auch im Energiebereich I abläuft. Für eine unimolekulare Reaktion spricht die gute Übereinstimmung zwischen dem Modellansatz für die Photochemie und den experimentellen Ergebnissen, die im folgenden entwickelt wird. Als mechanistische Grundlage dient eine unimolekulare konzertierte Reaktion, wie sie z.B. ablaufen könnte:



In Tab.D1 sind für die Diskussion wichtige Parameter des Zerfalls der S_1 - und T_1 -Zustände der Moleküle Propinal und Propinal α -D aufgeführt. Die gemessene Rate k_M setzt sich aus der Summe der stoßfreien Komponente k_0 und der stoßinduzierten Komponente $k_{\text{SQ}} \cdot p$ zusammen. Die strahlenden Raten k_{rad} der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz sind k_f bzw. k_p . Für einen Propinaldruck von 0.5 torr ergibt sich eine strahlende Ausbeute des Triplettzerfalls von $\phi_p = 0.19$ und eine strahlungslose Ausbeute von $\phi_{\text{nr}} = 0.81$. Eine Quantenausbeute $\phi_{\text{ISC}}(\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1) \approx 0.95$ (siehe Tab.C7) verdeutlicht, daß über den Triplettzustand ein strahlungsloser Kanal mit einer Quantenausbeute $\phi_{\text{nr}} \approx 0.77$ besteht. Photochemiequantenausbeuten $\phi_{\text{CO}} \approx 0.64$ bedeuten daher, daß der Triplett direkt oder indirekt als wahrscheinlichster Ausgangszustand der Photochemie

gelten kann. Eine eventuelle direkte Reaktion aus dem Triplett legt für die Zerfallsrate k_{PC} und die strahlungslose T_1 -Desaktivierungsrate $k_{nr} = (k_o - k_p) + k_{SQ} \cdot p$ eine Beziehung $k_{PC} \approx k_{nr}$ nahe. Eine indirekte Beteiligung des Triplettts, im Sinne einer Prädissoziation, könnte bestehen, wenn der Triplett selbst nicht dissoziativ ist, aber an einen dissoziativen Zustand ankoppeln kann. Nach dem bisherigen Kenntnisstand stellt die stoßfreie strahlungslose Triplettzerfallsrate $k_{nr} = k_o - k_p$ eine photophysikalische Rate des Intersystem Crossings $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ dar, so daß der Triplettzustand (zumindest bis zu einer Temperatur $T < 1000 \text{ K}$) nicht dissoziativ sein sollte. Die Argumente stützen sich auf die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen des Triplettzerfalls (67,69,70) und sind im Abschnitt D.1.3.2. erläutert.

Es ist daher zu folgern, daß die Photochemie vom schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand S_0 ausgeht, der über die Prozesse Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) und Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$) bevölkert werden kann. Der Hauptanteil des Triplettzustands als Zwischenzustand für die Photochemie wird durch die Photochemie-Experimente unter Zusatz von Biacetyl bestätigt. Dieses Molekül wirkt als effizienter Triplettlöcher mit einer Energietransferrate von $k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ im System Propinal/Biacetyl (siehe Abschnitt B.4.6.). Die Quantenausbeute der Propinalmoleküle im schwingungsangeregten Grundzustand S_0 wird durch diese Triplettlöschung verringert, wodurch eine drastische Abnahme der Photochemie resultiert. Die Photostabilität von Biacetyl ist im Vergleich mit den Photochemiequantenausbeuten von Propinal gegeben. Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 436 nm und 365 nm betragen die Zersetzungsquantenausbeuten von Biacetyl $\Phi_{DEC} = 0.011$ bzw. 0.037 (91). Damit ist gewährleistet, daß die Biacetylmoleküle als Akzeptor der Triplettenergie von Propinal nicht signifikant photochemisch zerfallen. Eine Beschleunigung des S_1 -Zerfalls von Propinal durch die Stöße mit den Biacetylmolekülen ist unter diesen experimen-

tellen Bedingungen nicht zu erwarten, kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden. Eine ähnliche Größenordnung der (unbekannten) Transferrate der elektronischen Energie von S_1 -Propinal auf S_1 -Biacetyl wie für die Triplettenergieübertragung ergibt nur einen vernachlässigbaren Anteil an der S_1 -Zerfallsrate von Propinal bei 500 mtorr. Eine stoß-induzierte Beschleunigung des S_1 -Zerfalls von Propinal kann bei einem Partialdruck von 20 mtorr Biacetyl und 500 mtorr Propinal ausgeschlossen werden, da bei einem Dipolmoment von $1.06 - 1.28 \text{ D}$ (92) von Biacetyl eine bimolekulare Löschung des S_1 -Zustands von Propinal mit einer Rate $k_Q \approx 1.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (54) abgeleitet werden kann. Bei den gewählten Drucken dominiert der Selbstlöschanteil von Propinal mit $k_{SQ} = 2.08 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (71).

Molekül/ Zustand		k_o (s^{-1})	k_{SQ} ($\text{s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$)	k_{rad} (s^{-1})
HCCCHO	S_1	$8.15 \cdot 10^5$	$2.08 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^4$
	T_1	$3.1 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	710
HCCCHO	S_1	$9.1 \cdot 10^4$	$2.36 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^4$
	T_1	$1.7 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	710

Tab.D1: Druckunabhängige und druckabhängige Anteile des Gesamtzerfallsrate (k_o bzw. k_{SQ}) sowie strahlende Raten (k_{rad}) der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz aus dem O-O-Niveau der S_1 - und T_1 -Zustände von Propinal und Propinal α -D. Quellen: (67,71)

Kanal der Phosphoreszenz, ϕ_p , als auch durch Intersystem Crossing $\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$.

Die Photochemie geht vom schwingungsangeregten Grundzustand S_0 aus und zwar mit den Ausbeuten ϕ_{PC}^* und ϕ_{PC} , wenn der S_0 -Zustand durch Internal Conversion oder Intersystem Crossing besetzt wird. Der heiße S_0 -Zustand kann aber auch durch Stöße mit nichtangeregten Propinalmolekülen deaktiviert werden, wobei die Energie in Portionen übertragen wird, die dem Akzeptor-Molekül keinen photochemischen Zerfall erlauben. Als weitere Grundlage dieses Modells dienen die kinetischen Parameter aus Tab.D1, die für eine Anregung in die O-O-Bande der Fluoreszenz bzw. für den badequibrierten Triplet bei 295 K gültig sind. Damit ist auch der Geltungsbereich dieses Modells vorgegeben. Der folgende Abschnitt ist unterteilt in die Ableitung der Quantenausbeuten für Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) und Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) sowie in die Berechnung von Raten für diese beiden Prozesse. Zur besseren Übersicht sind detaillierte Rechnungen im Anhang E.2. aufgeführt.

D.2.3.1. ABLEITUNG DER QUANTENAUSBEUTEN $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ UND $\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$

Ausgangspunkt dieser Berechnungen ist ein Vergleich der photochemischen Quantenausbeuten von ca. 500 mtorr Propinal bzw. Propinal α -D mit und ohne Zusatz von 20 mtorr Biacetyl. Aus den Geschwindigkeitskonstanten des Tripletzerfalls k_M mit der Energieübertragungsrate k_{ET} auf Biacetyl kann die Ausbeute des Intersystem Crossings ($T_1 \rightarrow S_0$) mit und ohne Biacetyl aus den bekannten Raten berechnet werden. Es ergibt sich eine Abnahme dieser Ausbeute durch die Energieübertragung auf Biacetyl um ca. 90% bei Propinal.

$$\frac{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \text{ mit Biacetyl}}{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \text{ ohne Biacetyl}} = 0.10 \quad (D19)$$

Weiterhin läßt sich für einen Propinaldruck von 0.58 torr ausrechnen:

$$\begin{aligned}\phi_p &= 0.19 \\ \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) &= 0.81 \\ \phi_f &= 0.006\end{aligned}\quad (D20)$$

Für die S_1 -Desaktivierung gilt bei dieser Anregung:

$$\phi_f + \phi_{IC} + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1 \quad (D21)$$

Die Quantenausbeute der Moleküle, die nichtstrahlend zerfallen und somit letztendlich innerhalb dieses Modellansatzes einen Übergang zum schwingungsangeregten Grundzustand S_0 vollziehen, beträgt:

$$\phi_{S_0} = \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \quad (D22)$$

Da unter Stoßbedingungen nur ein zunächst unbekannter Teil der Moleküle im schwingungsangeregten Grundzustand S_0 photochemisch zerfällt, werden Photochemie-Effizienzfaktoren K_1 und K_2 eingeführt. Diese beiden Faktoren sind ein Maß für die Ausbeute, mit der die heißen S_0 -Moleküle photochemisch zerfallen, wenn sie über Internal Conversion bzw. über Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$) bevölkert werden.

Die Photochemiequantenausbeute ist somit gegeben durch:

$$\phi_{PC} = K_1 \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + K_2 \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \quad (D23)$$

Zur Vereinfachung wird angenommen: $K_1 = K_2$.

Die beiden Hauptgleichungen der Photochemie von Propinal mit und ohne Zusatz von Biacetyl sind damit (D19, D23):

$$\phi_{PC} = K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \quad (D24)$$

$$\phi_{PC}^{Biac} = K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \cdot 0.10 \quad (D25)$$

Die CO-Quantenausbeute als Maß für die Photochemie sinkt bei einem Propinaldruck von 0.5 torr von $\phi_{CO} = 0.61$ auf $\phi_{CO} = 0.15$ bei Zusatz von 20 mtorr Biacetyl. Mit diesen beiden Werten für ϕ_{PC} und ϕ_{PC}^{Biac} können die Gleichungen (D24) und (D25) mithilfe von (D21) gelöst werden. Es ergibt sich (für einen Propinaldruck von 0.58 torr !):

$$\begin{aligned}\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) &= 0.86 \quad (0.81-0.90) \\ \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) &= 0.13 \quad (0.09-0.19) \\ K &= 0.74 \quad (0.66-0.82)\end{aligned} \quad (D26)$$

Die Angabe der Maximal- und Minimalwerte in Klammern bezieht sich auf die mögliche Abweichung bei einem Fehler von $\pm 10\%$ in der Messung der Photochemiequantenausbeuten.

Es gilt weiterhin die Beziehung

$$K = \frac{\phi_{PC}}{\phi_{IC} + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)} = \frac{k_{PC}}{k_{PC} + k_{VV} \cdot p} \quad (D27)$$

Für einen Druck von 0.58 torr ergibt sich ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Photochemie k_{PC} (in s^{-1}) und der Selbstlöschrates der Photochemie im schwingungsangeregten S_0 -Zustand k_{VV} (in $s^{-1} \text{ torr}^{-1}$) durch Stöße mit den Badmolekülen von

$$\frac{k_{PC}}{k_{VV}} = 1.65 \quad (1.13-2.64) \quad (\text{torr}) \quad (D28)$$

Die Druckabhängigkeit von K, der Photochemieeffizienz im S_0 -Zustand, ist damit gegeben durch:

$$K = 1 / (1 + \frac{k_{VV}}{k_{PC}} \cdot p) \quad (D29)$$

Ein Vergleich mit Tab.C7 zeigt, daß der Wert für $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ = 0.94 aus der spektroskopischen Bestimmung recht gut mit $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 0.86$ aus dieser Modellrechnung übereinstimmt.

D.2.3.2. BERECHNUNG DER RATEN $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ UND $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$

Die Quantenausbeuten $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ und ϕ_{IC} sind aus dem vorhergehenden Abschnitt für einen Propinaldruck von 0.58 torr bekannt. Mit den Daten aus Tab.D1 zur Berechnung der Gesamtzerfallsrate $k_M = k_o + k_{SQ} \cdot p$ ergibt sich:

$$k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot k_M \quad (D30)$$

$$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) \cdot k_M \quad (D31)$$

Diese beiden Raten beinhalten stoßfreie und stoßkontrollierte Anteile. Zur Aufschlüsselung der beiden Komponenten sind k_{ISC} - und k_{IC} -Werte bei einem anderen (möglichst tiefem) Druck nötig, die aus photochemischen Experimenten nicht zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund wird auf Literaturergebnisse zurückgegriffen, die aufgrund spektroskopischer Daten ein Aussterben des $ISC(S_1 \rightarrow T_1)$ -Kanals bei stoßfreien Bedingungen nach Anregung in das O-O-Niveau des S_1 nahelegen (71). Als weitere Parameter für diesen Modellansatz wird daher verwendet:

$$\begin{aligned} P = 0 : \quad \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) &= 0 \\ \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) &= 1 - \phi_f \end{aligned} \quad (D32)$$

Damit können die stoßfreien und stoßkontrollierten Zerfallskomponenten von $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ und k_{IC} aufgetrennt werden.

$$k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = k_{ISC}^{SQ} \cdot p = 1.91 \left(\begin{smallmatrix} +0.09 \\ -0.11 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

(D33)

$$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = k_{IC}^O + k_{IC}^{SQ} \cdot p$$

$$= 7.34 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} + 1.63 \left(\begin{smallmatrix} +1.33 \\ -0.89 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

Die Fehlerangaben bei den Raten beziehen sich wiederum auf einen Fehler von $\pm 10\%$ bei der Messung der Photochemiequantenausbeuten.

Mit diesem Ergebnis sind alle Zerfallsparameter innerhalb dieses Modellansatzes errechnet, inklusive der Druckabhängigkeit von K (D29), der Effizienz der photochemischen Zersetzung im S_0 . Als Eichpunkte wurden die Photochemiequantenausbeuten bei einem Druck von 0.58 torr und Literaturergebnisse für $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ für drucklose Bedingungen verwendet. Die Stern-Vollmer -Analysen aus Tab.D1 sind linear mit dem Druck bis 1 torr, so daß auch dieses Kinetik-Modell innerhalb eines Druckbereichs von 0 - 1 torr seine Gültigkeit hat.

Der bisher zusammengetragene Satz von druckabhängigen und druckunabhängigen Zerfallskomponenten der S_1 -, T_1 - und S_0 -Desaktivierung erlaubt die Berechnung von druckabhängigen Photochemiequantenausbeuten. Damit ergibt sich die Möglichkeit der Überprüfung dieser Zerfallsraten anhand der bisher noch nicht ausgewerteten experimentellen Photochemiequantenausbeuten im Druckbereich 0.25 - 1.0 torr. In Abb.D9 ist eine Kurve mit berechneten Photochemiequantenausbeuten den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Zu beachten ist, daß dieser Parametersatz für eine Anregung in das O-O-Niveau des S_1 -Zustands abgeleitet wurde.

D.2.3.3. ANWENDUNG DES MODELLS AUF DIE PHOTOCHEMIE VON PROPINAL α -D

Wie bei Propinal wurde auch bei Propinal α -D bei Zusatz von Biacetyl eine deutliche Abnahme der Photochemie beobachtet. Bei einem Propinal α -D-Druck von 0.50 torr sinkt die CO-Quantenausbeute von $\phi_{CO} = 0.53$ auf $\phi_{CO} = 0.064$ bei Zusatz von 20 mtorr Biacetyl. Analog zu den Berechnungen bei Propinal ergibt sich unter Zuhilfenahme der Raten aus Tab.D1 ein Verhältnis von $\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ von

$$\frac{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \text{ mit Biacetyl}}{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \text{ ohne Biacetyl}} = 6.54 \cdot 10^{-2} \quad (D34)$$

Derselbe Auswertemodus wie für Propinal liefert bei einem Druck von 0.5 torr Propinal α -D Quantenausbeuten für Inter-system Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$), Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) und der photochemischen Zersetzung im schwingungsangeregten S_0 :

$$\begin{aligned} p = 0.5 \text{ torr : } \quad \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) &= 0.95 \text{ (} 0.93-0.97 \text{)} \\ \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) &= 0.04 \text{ (} 0.026-0.061 \text{)} \\ K &= 0.76 \text{ (} 0.68-0.84 \text{)} \end{aligned} \quad (D35)$$

Aus Gleichung (D27) ergibt sich aus dem Wert von K:

$$\frac{k_{PC}}{k_{VV}} = 1.58 \text{ (} 1.06-2.63 \text{)} \quad (D36)$$

Wie bei Propinal scheint auch bei Propinal α -D unter stoßfreien Bedingungen der Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$)-Kanal auszusterben (71). Diese Annahme führt, analog zum Rechenvorgang bei Propinal, zu den Raten $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ und $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$ mit den druckunabhängigen und druckabhängigen Anteilen:

$$\begin{aligned}
 k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) &= k_{ISC}^{SQ} \cdot p = 2.26 \text{ (} \pm 0.05 \text{) } \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p \\
 k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) &= k_{IC}^o + k_{IC}^{SQ} \cdot p \qquad \qquad \qquad (D37) \\
 &= 1.09 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} + 9.3 \text{ (} \begin{smallmatrix} +5.0 \\ -3.3 \end{smallmatrix} \text{) } \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p
 \end{aligned}$$

Die angegebenen Fehlergrenzen gelten für einen Fehler von 10 % bei der Messung der Photochemiequantenausbeuten.

Der Parametersatz aus Abb.D8 zur Desaktivierung von S_1, T_1 und S_0 führt zu berechneten druckabhängigen Photochemiequantenausbeuten, die in Abb.D9 mit den experimentellen Resultaten verglichen werden. Die gute Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen ist bei Propinal α -D nicht in demselben Maß gegeben wie bei Propinal. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß Propinal α -D zu einem höheren Anteil strahlend zerfällt. Dieser strahlende Anteil ist bei den Druckverhältnissen dieser Photolyseexperimente in der Hauptsache durch die höhere Phosphoreszenzquantenausbeute bedingt, die linear von der Rate k_p abhängt. Die Diskrepanz zwischen den errechneten und den experimentellen Quantenausbeuten könnte ihre Ursache darin haben, daß die strahlende Rate k_p von Propinal α -D, die bisher gleich der von Propinal angenommen wurde (67), kleiner als bei Propinal ist. Als alternative Erklärung könnte gegeben werden, daß der stoßinduzierte Teil des Intersystem Crossings ($T_1 \rightarrow S_0$), der bei Propinal α -D höher ist als bei Propinal, nicht isoenergetisch abläuft, sondern eventuell durch die Stöße bereits Energie von den Triplettmolekülen abgeführt wird.

Trotz dieser Einschränkungen für Propinal α -D kann festgehalten werden, daß der Modellansatz für eine photochemische Reaktion aus dem schwingungsangeregten Grundzustand heraus sich gut zur Erklärung der experimentellen Resultate nach Anregung in das O-O-Niveau des S_1 -Zustands eignet.

Die Summe der stoßfreien Zerfallsparameter des S_1 -Zustands und der stoßinduzierten Parameter ($k_o = k_{IC}^o + k_f$, $k_{SQ} = k_{IC}^{SQ} + k_{ISC}^{SQ}$) aus (D33) und (D37) entsprechen den in Tab.D1 und Ref.(71) genannten Werten für k_o und k_{SQ} des Gesamtzerfalls des S_1 -Zustands. Auf der Basis des geschilderten Modells wurde somit eine Methode vorgeschlagen, die eine Unterscheidung zwischen den einzelnen strahlungslosen Zerfallsprozessen ermöglicht.

Die Interpretation der Autoren aus Ref.(71), daß die Selbstlöschrate der Fluoreszenz k_{SQ} der Intersystem Crossing-Rate

$$k_{SQ}(S_1) \approx k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$$

entspricht, kann innerhalb der Fehlergrenzen aus den photochemischen Untersuchungen und meinen Modellannahmen bestätigt werden, obwohl innerhalb des Druckbereichs der Photochemie-Experimente ein kleiner Anteil des Internal Conversion-Prozesses ($S_1 \rightarrow S_0$) abzulaufen scheint.

D.2.3.4. EQUILIBRIERUNGSRATEN IM ENERGIEBEREICH I

Die Abb.C21 verdeutlicht, daß die CO-Quantenausbeuten von Propinal im Anregungsbereich der O-O-Bande des S_1 (für die der bereits entwickelte Parametersatz der Zerfallsraten gilt) bis zu 343.5 nm mit einer Überschußenergie im S_1 von $E_{exc}(S_1) = 2950 \text{ cm}^{-1}$ konstant bleibt. Weiterhin zeigen die Resultate der spektroskopischen Bestimmung von $\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ aus Tab.C7 einen ebenfalls konstanten Verlauf von

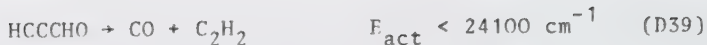
$\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \approx 0.95$ bei einer Anregung im Energiebereich I mit $\lambda = 382.2 - 343.5$ nm. Dies ist weiterhin konsistent mit dem Vergleich des Phosphoreszenzanregungsspektrums und der Absorption, die ein deckungsgleiches Verhalten bis $\lambda \geq 343.5$ nm zeigen, während die Phosphoreszenz bei höheren Anregungsenergien zusammenbricht (60). Bei einer Anregung im Energiebereich I kann der Triplettzustand mit einer Überschußenergie $E_{exc}(T_1) = 2000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ bevölkert werden. Im Grenzfall einer vollständigen Badequilibrierung des S_1 vor dem Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) beträgt $E_{exc}(T_1)$ nur 2000 cm^{-1} im gesamten Energiebereich I. Die Resultate der Energieabhängigkeit der Triplettzerfallsrate $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ aus Abb.D5 ergeben für eine mittlere Überschußenergie von $E_{exc}(T_1) = 2000 \text{ cm}^{-1}$ und 5000 cm^{-1} (siehe Abb.D1) eine Rate von

$$\begin{aligned} k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) &= 9.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad \text{bei } E_{exc} = 2000 \text{ cm}^{-1} \\ &1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad \text{bei } E_{exc} = 5000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (D38)$$

In beiden Fällen kann die Triplett-Triplett-Energieübertragungsrate auf Biacetyl mit $k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ bei 20 mtorr Biacetyl ($k_{ET} = 3.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) nicht mit $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ konkurrieren.

Die annähernd gleiche Reduzierung der photochemischen Zersetzung von 500 mtorr Propinal durch den Zusatz von 20 mtorr Biacetyl bei den Anregungswellenlängen 382 nm und 347.6 nm (siehe Tab.C3) führt daher zusammen mit den anfangs erwähnten Ergebnissen zur Folgerung, daß eine dominante vollständige Badequilibrierung der Triplettmoleküle unter diesen Bedingungen stattfinden muß. Weitere Resultate der Photochemie bei Doppelanregung mit UV- und IR-Lasern bestätigen dies (siehe Abschnitt D.3.).

Damit ist mit der Energie des badequilibrierten Triplettts eine obere Grenze für die Aktivierungsenergie der unimolekularen konzentrierten Zersetzung von Propinal zu CO und Acetylen vorgegeben:



Weiterhin muß bei Anregung im Energiebereich I unter diesen Druckbedingungen die Quantenausbeute der Triplettbesetzung $\phi_{\text{ISC}}(\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1)$ konstant sein. Dies ist experimentell bestätigt (siehe Tab.C7).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt besteht noch keine Klarheit über eine vollständige Badequilibriumierung im Singlett S_1 vor dem Ablauf der konkurrierenden Zerfallsprozesse Fluoreszenz, Internal Conversion und Intersystem Crossing ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$).

Wenn keine Badequilibriumierung im S_1 stattfindet, wird der Triplettzustand nach Anregung im Energiebereich I mit einer Überschußenergie $E_{\text{exc}}(\text{T}_1) = 5000 \text{ cm}^{-1}$ gebildet. Da der T_1 im Energiebereich I aber badequilibriumiert wird, muß für diese intermolekulare Relaxationsrate gelten:

$$k_{\text{VV}}(\text{T}_1) > k_{\text{ISC}}(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0) \quad (\text{D40})$$

so daß sich in diesem Fall aus (D38) für die Badequilibriumierung auf 295 K eine Rate ergibt:

$$k_{\text{VV}}(\text{T}_1) > 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (\text{D41})$$

da die Euilibriumierung auch bei dem niedrigsten Druck dieser Experimente (0.25 torr) stattfindet.

Wenn der S_1 -Zustand jedoch badequilibriumiert würde, folgt aus dem Ratenverhältnis (D40) und (D38) eine Equilibriumierungsrate im Triplett mit $E_{\text{exc}}(\text{T}_1) = 2000 \text{ cm}^{-1}$:

$$k_{\text{VV}}(\text{T}_1) > 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (\text{D42})$$

Die Selbstlöschrage im S_1 -Zustand bei Anregung in das O-O-Niveau beträgt $k_{\text{SO}} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (71). Falls eine Badequilibriumierung im S_1 stattfindet, muß daher gelten:

$$k_{\text{VV}}(\text{S}_1) \stackrel{?}{>} 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (\text{D43})$$

Diese intermolekularen Relaxationsraten erlauben die Abschätzung der Zersetzungsrates k_{PC} aus Abschnitt D.2.3.1.

D.2.3.5. ABSCHÄTZUNG DER PHOTOCHEMISCHEN ZERSETZUNGSRATE k_{PC}

Innerhalb des Modellansatzes aus Abschnitt D.2.3.1. ergibt sich für die druckabhängige Effizienz der photochemischen Zersetzung im schwingungsangeregten S_0 -Zustand aus (D29)

$$K = 1 / (1 + \frac{k_{VV}}{k_{PC}} \cdot p)$$

Der Prozeß mit der Löschrates k_{VV} ist eine intermolekulare nichtphotochemische Energielaxation im schwingungsangeregten S_0 -Zustand, der bei Anregung im Energiebereich I eine Energie zwischen 29100 cm^{-1} und 24100 cm^{-1} aufweist. Unter der Voraussetzung einer annähernd gleichen Bad-equilibrationsrate im S_0 -Zustand bei dieser Energie wie im T_1 -Zustand mit einer Überschußenergie von $E_{exc}(T_1) \approx 2000 \text{ cm}^{-1} - 5000 \text{ cm}^{-1}$

$$k_{VV}(S_0) \stackrel{?}{=} k_{VV}(T_1) \quad (D44)$$

kann aus dem Ratenverhältnis $k_{PC}/k_{VV}(S_0)$ nach (D28) und (D36) die Zersetzungsrates k_{PC} abgeschätzt werden.

Mit $k_{VV}(T_1)$ im Bereich $4 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (D41, D42) ergibt sich eine photochemische unimolekulare Zersetzungsrates:

$$7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} > k_{PC} > 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (D45)$$

Innerhalb dieses Bereichs liegt auch die Rates k_{PC} , wenn der Wert $k_{VV}(S_0) = 2.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ von Guillory et al. (63) für eine mittlere Energie der S_0 -Moleküle $E < 5000 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde gelegt wird.

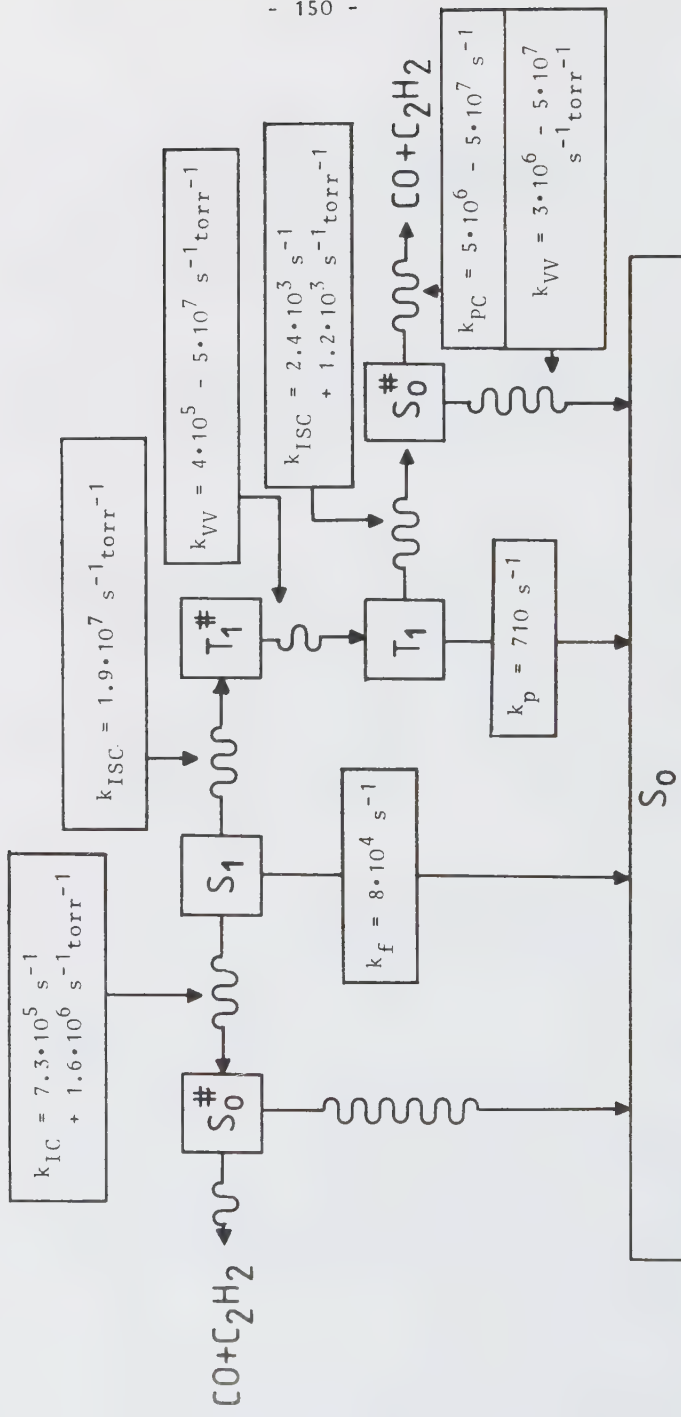


Abb.D7: Zerfallsprozesse von Propinal nach Anregung in das O-O-Niveau des S₁.
 Quellen: Radiative Raten k_f und k_p: (67,71), Triplettzerfallsraten: (67),
 S₁- und S₀-Zerfallsraten: (71) und Modell D.2.3.

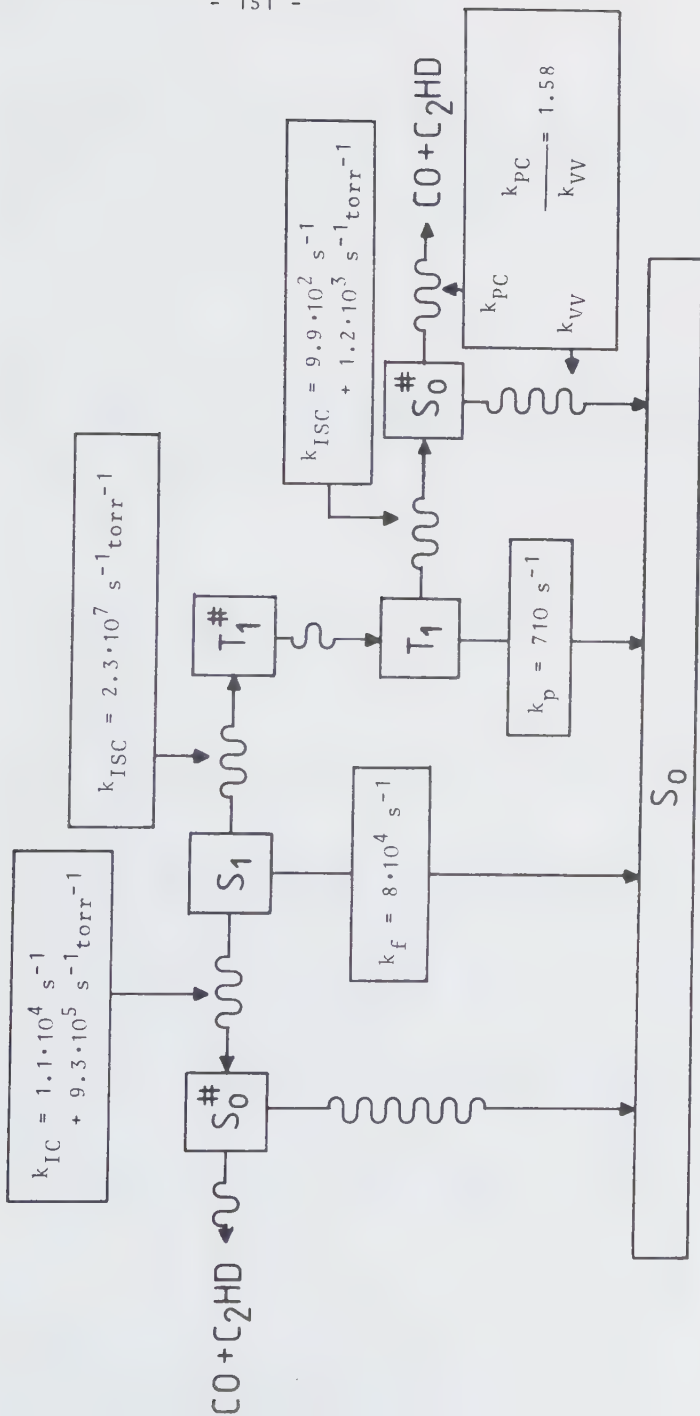


Abb.D8: Zerfallsprozesse von Propinal α -D nach Anregung in das 0-0-Niveau des S_1 .

Quellen: siehe Abb.D7. Das Symbol # kennzeichnet schwingungsangeregte Moleküle.

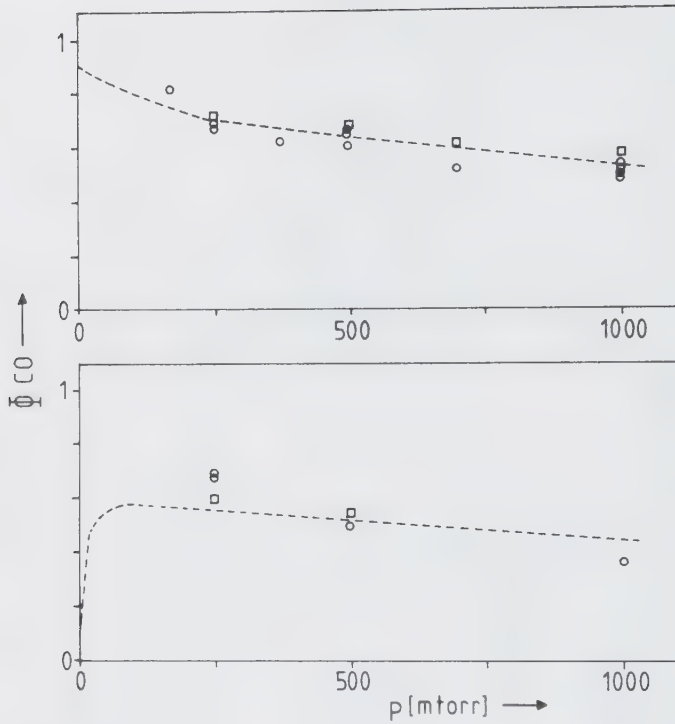


Abb.D9: Vergleich von berechneten Photochemiequantenausbeuten mit den experimentellen Ergebnissen für Propinal (oberer Teil) und Propinal α -D bei stationärer Anregung (o) und UV-Laseranregung ($\square$) mit $\lambda = 351$ nm. Die stationäre Anregung erfolgte im Bereich $\lambda = 382$ - 343.5 nm bei Propinal und $\lambda = 381.5$ nm bei Propinal α -D.

Der Zusammenbruch des Fluoreszenzanregungsspektrums bei einem Propinaldruck von 0.6 torr schon bei sehr geringen Überschuß-energien im S_1 (60a) ist ein Zeichen dafür, daß eine vollständige Badequilibrierung im S_1 vor dem Zerfall nicht eintritt, so daß eine Rate

$$k_{PC} = 5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\text{D46})$$

angenommen werden kann.

Infolge des nahezu identischen Verhältnisses von k_{PC}/k_{VV} von Propinal und Propinal α -D (D28, D36) wird auch Propinal α -D innerhalb dieser Abschätzung eine ähnliche photochemische Zerfallsrate aufweisen.

$$k_{PC} (\text{Prop } \alpha\text{-D}) \approx k_{PC} (\text{Prop}) \quad (\text{D47})$$

Damit wäre kein signifikanter kinetischer Deuteriumeffekt für die konzertierte Zersetzung zu CO und Acetylen gegeben.

D.2.4. PHOTOCHEMIE BEI ANREGUNG IM ENERGIEBEREICH II

Die Photochemie im Energiebereich II ($\lambda = 322 - 308 \text{ nm}$) ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- 1) Weitgehend druck- und energieunabhängige Photochemiequantenausbeuten von $\Phi_{CO} \approx 1.7$ und $\Phi_{Acetylen} \approx 1.4$.
- 2) Keine Beeinflussung dieser Quantenausbeuten durch einen Zusatz von 20 mtorr Biacetyl.
- 3) Isotopenreine Acetylenprodukte bei der Photolyse einer Mischung von Propinal und Propinal- D_2 .

Neben dem Anstieg der Photochemiequantenausbeuten auf Werte $\Phi_{PC} > 1$ ist der wohl deutlichste Unterschied zwischen der Photochemie im Energiebereich I ($\lambda \geq 343.5 \text{ nm}$) zum Energiebereich II in der Wirkung des Zusatzes von Biacetyl zu sehen. Bei einer Anregung mit $\lambda = 382$ und 347.6 nm sinkt die Photo-

chemie bei Biacetylzusatz erheblich ab, zudem erfolgt eine schnelle intermolekulare Energiere Relaxation (Badequilibriumierung auf 295 K) im Triplettzustand vor allen anderen Zerfallskanälen im Energiebereich I mit einer maximalen Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) = 5000 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abschnitt D.2.3.4.). Bei einer Anregung mit 308 nm betragen die maximalen Überschußenergien im S_1 - und T_1 -Zustand: $E_{\text{exc}}(S_1) = 6305 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{\text{exc}}(T_1) = 8300 \text{ cm}^{-1}$.

Ein isoenergetisch produzierter Triplett würde mit einer Rate $k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0) \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ zerfallen, wenn die Extrapolation aus Abb.D5 auf diesen Energiebereich noch zulässig ist.

Die Rate der Energieübertragung auf Biacetyl $k_{\text{ET}} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ stellt bei einem Biacetyl Druck von 20 - 600 mtorr keine Konkurrenz zu $k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$ dar. Die Badequilibriumierung durch die intermolekulare Relaxation im Triplett findet mit einer Rate $k_{\text{VV}}(T_1) > 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ statt (D42), wahrscheinlich gilt $k_{\text{VV}}(T_1) \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (D41). Da die Stoßrate k_{coll} eine obere Grenze für k_{VV} darstellen sollte, ist es möglich, daß mit

$$k_{\text{coll}} \approx 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (\text{D48})$$

die Triplettmoleküle mit einer Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) \approx 8300 \text{ cm}^{-1}$ vor dem Zerfall nicht mehr badequilibriumiert werden. Der Zusammenbruch des Phosphoreszenzanregungsspektrums von Propinal (60) und des Triplett-Triplett-Energieübertragungsspektrums auf Biacetyl (siehe Abb.B14) bei $\lambda > 343.5 \text{ nm}$ kann daher auf zwei Ursachen beruhen:

- 1) Der Triplettzustand wird überhaupt nicht mehr besetzt, da ein anderer strahlungsloser Prozeß (eventuell Internal Conversion oder eine Isomerisierung) gegenüber $k_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1)$ dominant wird, oder
- 2) Der Triplettzustand wird weiterhin besetzt. Er zerfällt aber so schnell strahlungslos durch Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$), daß die Badequilibriumierung auf Raumtemperatur

nicht konkurrieren kann und damit weder ein signifikanter Anteil von strahlender Phosphoreszenz noch eine Energieübertragung auf Biacetyl möglich ist.

Ähnliche Interpretationen sind bei Naphtalin bekannt.

Fischer et al. (83) deuteten die Energieabhängigkeit des S_1 -Zerfalls mit einer starken Zunahme der Internal Conversion-Rate, die bei hohen Überschußenergien über der Rate für Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) dominiert, während Schröder et al. (77) andeuten, daß diese Experimente mit einer schnellen strahlungslosen Desaktivierung über den Triplettzustand mit $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ zu erklären sein könnten.

Bei Propinal kann eine Badequilibriumierung des S_1 -Zustands bei einer Anregung mit $\lambda = 322 - 308$ nm aus den photochemischen Experimenten ausgeschlossen werden, da die Photochemie sonst ähnlich der bei Anregung mit 382 nm zu erwarten wäre.

Eine Photochemiequantenausbeute $\phi_{CO} \approx 1.7$ legt nahe, daß eine Reaktion des angeregten Moleküls mit zumindest einem nichtangeregten erfolgt. Dieser Reaktionskanal beginnt bei Anregung mit $\lambda \leq 343.5$ nm, entsprechend einer Überschußenergie von $E_{exc}(S_1) = 2950 \text{ cm}^{-1}$. Nach dem bisherigen Kenntnisstand ergeben sich folgende Möglichkeiten zur Deutung dieser Photochemie:

- 1) Der Singlett S_1 reagiert direkt mit einem nichtangeregten Molekül,
- 2) Der S_1 geht zuerst in eine isomere Form über, die anschließend mit einem nichtangeregten Molekül reagiert,
- 3) Der S_1 dissoziiert zu Radikalen, die in einer Folgereaktion Quantenausbeuten $\phi_{PC} > 1$ verursachen,
- 4) Der S_1 geht zuerst durch Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) in den schwingungsangeregten Grundzustand S_0 über, und die S_0 -Moleküle reagieren mit nichtangeregten Molekülen.
- 5) Der S_1 -Zustand geht durch Intersystem Crossing in den T_1 -Zustand über, der durch Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$) zerfällt. Wie in 4) reagieren die heißen S_0 -Moleküle mit nichtangeregten Molekülen.

D.3. PHOTOCHEMIE BEI DOPPELANREGUNG MIT UV- UND IR-LASERN

Wie in Abschnitt D.1.1. zur Kinetik nach UV- und nachfolgender IR-Anregung erläutert wurde der Anregungsprozeß folgendermaßen interpretiert: Durch die Absorption eines UV-Photons wird der S_1 -Zustand besetzt, der als Desaktivierungsprozeß mit hoher Effizienz in den Triplettzustand relaxiert. Jetzt folgt der IR-Puls, der über die absorbierenden S_0 -Moleküle durch Stöße auch die Triplettmoleküle aufheizt. Diese Triplettmoleküle zerfallen mit strahlungslosen und strahlenden Raten k_{nr} und k_p , die beide temperaturabhängig sind (siehe Abb.D5). Unsere Interpretation besagt, daß die nichtstrahlende Rate k_{nr} einen Übergang in den Grundzustand S_0 darstellt. Die photochemischen Quantenausbeuten bei einem Propinaldruck von 0.7 torr und ihre Abhängigkeit vom IR-Energiefluß sind in Abb.C22 gezeigt. Bei einer Zeitverzögerung von $\Delta t = 5-7 \mu s$ zwischen UV- und IR-Puls sind die Triplettmoleküle zum Zeitpunkt des IR-Pulses bereits badequibriert, es ist aber noch kein signifikanter Anteil der Triplettmoleküle zerfallen. Die Abhängigkeit der Photochemiequantenausbeuten (bezogen auf die Zahl der absorbierten UV-Quanten) von der mittleren absorbierten IR-Energie pro Molekül läßt sich in zwei Bereiche einteilen:

- 1) Bei einer mittleren absorbierten Energie $E_{abs} = 0 - ca. 3000 \text{ cm}^{-1}$ steigt die Photochemiequantenausbeute von $\phi_{CO} = 0.61$ auf $\phi_{CO} \approx 1$.
- 2) Im Bereich der mittleren absorbierten IR-Energie von $E_{abs} = 3000 \text{ cm}^{-1} - 4200 \text{ cm}^{-1}$ steigt die Photochemiequantenausbeute von $\phi_{CO} \approx 1$ auf $\phi_{CO} \approx 2$.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die kinetischen Messungen im Bereich einer mittleren absorbierten IR-Energie $E_{abs} \leq 3000 \text{ cm}^{-1}$ pro Molekül erfolgten.

Die IR-Energieabhängigkeit der Photochemie weist einige Gemeinsamkeiten mit der Überschußenergieabhängigkeit der UV-Photochemie auf. Dies zeigt der Vergleich von Abb.C22 mit Abb.C21. Bei einer mittleren Überschußenergie im Triplet von $E_{\text{exc}}(T_1) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ scheint ein neuer Kanal wirksam zu werden, der zu Photochemiequantenausbeuten $\Phi_{\text{CO}} \approx 2$ führt. Diese Energiebarriere ist recht gut vergleichbar mit der Barriere $E_{\text{exc}}(S_1) = 2950 \text{ cm}^{-1}$ im Singlett, die ebenfalls mit $\Phi_{\text{CO}} \approx 1.7$ zu ähnlichen Quantenausbeuten führt. Weitere Interpretationshinweise ergeben sich aus dem Vergleich von Abb.C22 mit Abb.C14. Bei einem Propinaldruck von 0.7 torr zeigt sich ein Abfall der relativen Emissionsausbeute bei UV + IR-Doppelanregung von $A/A_0 = 1$ auf $A/A_0 = 0.08$ bei einem IR-Energiefluß zwischen $\Phi_{\text{IR}} = 0$ und 1 J/cm^2 . Die ungestörte Phosphoreszenzquantenausbeute $\Phi_p = 0.19$ sinkt demzufolge auf $\Phi_p \approx 0.01$ bei 1 J/cm^2 . Dies bedeutet eine nahezu vollständige strahlungslose Desaktivierung des Triplets mit $\Phi_{\text{nr}} \approx 1$. Die entsprechende Photochemiequantenausbeute $\Phi_{\text{CO}} \approx 1$ bei diesen Bedingungen ist ein Indiz, daß der Tripletzustand mit einer Effizienz $\Phi_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1) \approx 1$ besetzt wird, da diese Zunahme der Photochemie ausschließlich durch Aufheizen der Tripletmoleküle erzielt wird. Diese ungefähre Abschätzung ist im Einklang mit den spektroskopischen Bestimmungen von $\Phi_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1)$ aus Tab.C7 und den Rechnungen zur Interpretation der UV-Quantenausbeuten (D26).

Die Ergebnisse der Photochemie bei UV + IR-Doppelanregung können nicht zur Differenzierung der nichtstrahlenden Rate k_{nr} des Triplets zwischen Intersystem Crossing $k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$ und Photochemie k_{PC} herangezogen werden (siehe Abschnitt D.1.3.2.), da eine Photochemiequantenausbeute $\Phi_{\text{PC}} \approx 1$ sich sowohl mit einer direkten Zersetzung ($k_{\text{nr}} = k_{\text{PC}}$) als auch mit einer Reaktion aus dem schwingungsangeregten S_0 -Zustand erklären läßt. Im letzteren Fall muß die Effizienz der

Zersetzung im S_0 -Zustand berücksichtigt werden, die durch die IR-Aufheizung der stoßenden Badmoleküle höher als bei der UV-Photolyse liegen wird. Da die Badtemperatur beträchtlich über der Raumtemperatur liegt ($T_{VV} \approx 950$ K, $T_{VRT} \approx 730$ K bei einer mittleren absorbierten IR-Energie von 3000 cm^{-1}) könnte auch diese Effizienz ($K = 0.74$ bei 0.7 torr und Raumtemperatur) bei $K \approx 1$ zu erwarten sein.

Die bisherige Deutung der Photochemieergebnisse nach Anregung mit Licht der Wellenlänge $382.2\text{ nm} \geq \lambda \geq 343.5\text{ nm}$, nämlich als eine unimolekulare konzertierte Reaktion im S_0 -Zustand, scheint somit auch bis zu einer mittleren Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) \approx 3000\text{ cm}^{-1}$ im Triplett gültig zu sein.

Die Interpretation der Photochemie bei Aufheizen der Triplettmoleküle durch die IR-Laseranregung wird jedoch erschwert durch den Umstand, daß die photochemische Zersetzung ein strahlungsloser Prozeß ist, dessen Zeitablauf nicht genau bekannt ist. Die Absorption des IR-Pulses erfolgt zum überwiegenen Teil durch die Moleküle im S_0 -Zustand und nicht durch Moleküle im T_1 -Zustand. Da der IR-Puls eine Länge von 1-2 μs aufweist, läuft die Vielphotonenabsorption nicht stoßfrei ab. Die Verteilung der IR-Energie auf die Moleküle ist zunächst unbekannt. Die Stöße bewirken jedoch nicht nur eine Umverteilung der Energie innerhalb der S_0 -Moleküle durch intermolekulare VV-Relaxation in Richtung einer statistischen Verteilung, sondern auch die Schwingungsanregung der T_1 -Moleküle. Solange die VV-Relaxationsrate gegenüber der Triplettzerfallsrate dominiert,

$$k_{VV} > k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$$

werden die Triplettmoleküle vor dem Zerfall badequibriert auf die Schwingungstemperatur T_{VV} . Diese Bedingung ist bis zu einer mittleren absorbierten IR-Energie von $E_{\text{abs}} \approx 3000\text{ cm}^{-1}$ pro S_0 -Molekül erfüllt, wie die Ergebnisse der IR-geheizten Triplettkinetik zeigen (siehe Abb.D5).

Der Schwingungsenergieinhalt nach dem Temperatúrausgleich zwischen den S_0 - und den T_1 -Molekülen ist aber bei den T_1 -Molekülen höher, da die Schwingungsmoden im T_1 -Zustand bei geringeren Energien liegen als im S_0 -Zustand, so daß die Wärmekapazität der Moleküle ansteigt. Bei einer Schwingungsenergie von $E_{\text{abs}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ pro S_0 -Molekül besitzen die T_1 -Moleküle nach dem Temperatúrausgleich auf $T_{\text{VV}} = 950 \text{ K}$ eine Schwingungsenergie von $E_{\text{Vib}}(T_1) = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Unterschied ist jedoch innerhalb der Fehlergrenze unserer experimentellen Energiemessung.

Bei stärkerer IR-Aufheizung kann möglicherweise die intermolekulare VV-Equilibration nicht mehr vor dem Triplettzerfall erfolgen,

$$k_{\text{VV}} < k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$$

so daß der Triplettzerfall nicht mehr von Molekülen mit einer statistischen Energieverteilung ausgehen würde.

Während also zumindest bis zu einer mittleren Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) = 3000 \text{ cm}^{-1}$ im Triplettzustand von einer statistischen Verteilung der Überschußenergie vor dem Zerfall ausgegangen werden kann, so ist diese statistische Verteilung der Überschußenergie im S_1 -Zustand nach optischer Anregung durch intramolekulare Relaxation nicht erwiesen. Bedingt durch die geringe Zahl von Schwingungsfreiheitsgraden und das starre Molekülgerüst wird eventuell keine vollständige stoßfreie VV-Equilibration möglich sein, da niederenergetische Schwingungen zum Ausgleich von möglichen Energiedifferenzen bei der Besetzung von Schwingungskombinationen fehlen. Die Einstellung eines Boltzmann-Gleichgewichts könnte daher an Molekülstöße gebunden sein, die aber nicht nur eine Energieumverteilung im S_1 -Zustand bewirken können, sondern auch eine Energieabfuhr. Die Vergleichbarkeit der Energiebarrieren im S_1 - und T_1 -Zustand ist deshalb nur bedingt möglich.

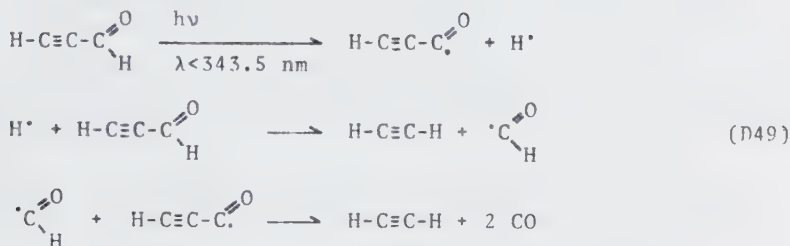
D.4. PHOTOCHEMISCHER REAKTIONSMCHANISMUS MIT QUANTEN-AUSBEUTEN $\Phi_{PC} > 1$

Die verfügbaren Informationen über diesen Reaktionskanal sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt:

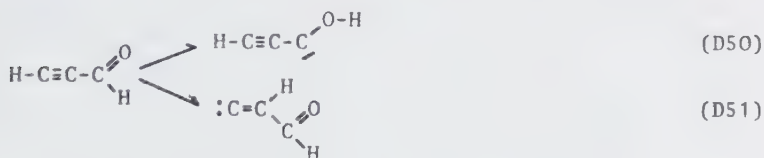
- 1) Keine Isotopenabhängigkeit der Photochemie, da alle drei Propinalisotope HCCCHO, HCCCHO und DCCCHO bei einer Wellenlänge von 308 nm eine Quantenausbeute $\Phi_{CO} \approx 1.7$ zeigen.
- 2) Kein signifikanter Anteil des gemischten Isotops C_2HD bei der Photolyse einer Mischung von Propinal und Propinal- D_2 bei 308 nm.

Diese Ergebnisse erlauben nur wenige Aussagen. Eine radikalische Reaktion ist bei einer Anregung mit $\lambda = 308$ nm möglich, aber wohl nur im schwingungsangeregten Grundzustand S_0 . Hier beträgt die Dissoziationsenergie $E_{Diss}(S_0) \approx 87$ kcal/Mol (D16), entsprechend ≈ 30000 cm^{-1} . Die Molekülgeometrien in den S_0 -, S_1 - und T_1 -Zuständen unterscheiden sich nicht wesentlich (Tab.A1). Aufgrund der niedereenergetischeren Schwingungen in den S_1 - und T_1 -Zuständen relativ zu den Schwingungsenergien im S_0 -Zustand (Tab.A2) wird eine geringere Dissoziationsenergie in den S_1 - und T_1 -Zuständen erwartet, es ist aber kaum anzunehmen, daß bereits bei einer Überschußenergie von ca. 3000 cm^{-1} eine Bindungsdissoziation und damit eine Radikalbildung möglich sein wird. Eine radikalische Zwischenstufe sollte aufgrund der typischerweise unspezifischen Reaktionsweise das Auftreten des gemischten Acetylenisotops C_2HD fördern. Eine andere Hypothese ist das intermediäre Auftreten von Excimeren. Das Resultat der Quantenausbeuten $\Phi_{CO} \approx 1.7$ und $\Phi_{Acetylen} \approx 1.4$ könnte bedeuten, daß CO und Acetylen nicht simultan gebildet werden und eine Weiterreaktion nach Decarboxylierung zu einem Polymeren möglich ist. Eine Quantenausbeute $\Phi_{PC} \approx 2$ könnte auf einem

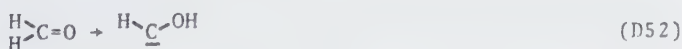
radikalischen Mechanismus analog zu (D49) beruhen:



Dieser Mechanismus würde allerdings nicht die Isotopenreinheit der Acetylenprodukte erklären. Eine Isomerisierung als photochemischer Primärschritt wäre vorstellbar:

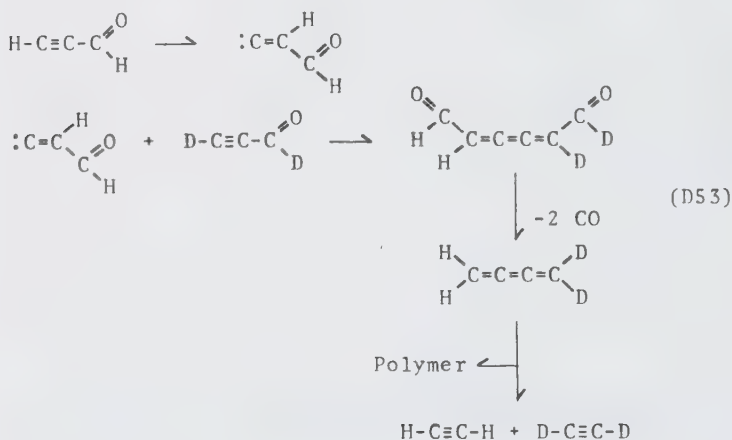


Das Isomerisierungsprodukt (D50) stellt eine Analogie zur möglichen Isomerisierung von Formaldehyd zu Hydroxymethylen dar.

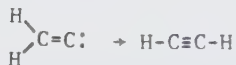


Eine Berechnung der Energien von Hydroxymethylen durch Luchese und Schäfer (93) ergaben eine S_0 -Energie der cis- und der trans-Form von 57.5 kcal/Mol bzw. 51.7 kcal/Mol relativ zum Grundzustand von Formaldehyd. Die Triplett-gauche-Form wurde mit 73 kcal/Mol berechnet. Mit der Annahme einer ähnlichen Energie für Acetylenyl-Hydroxy-Carben (D50) wäre eine exotherme Reaktion zu einem Isomeren von Propinal bereits bei Anregung in die O-O-Bande des S_1 -Zustands möglich.

Zur Photochemie mit einer Quantenausbeute $\Phi_{PC} \approx 2$ unter Erhalt einer isotopenreinen Reaktion wird die Bildung eines Excimeren aus einem angeregten Molekül (eventuell einem Isomeren) und einem nichtangeregten Molekül vorgeschlagen. Als Beispiel soll ein Reaktionsverlauf zwischen Propinal und Propinal- D_2 dienen, der ein Isomeres nach (D51) beinhaltet.



Für den letzten Schritt



wurde eine Energiebarriere von $< 8 \text{ kcal/Mol}$ vorhergesagt (93).

D.5. ZUSAMMENFASSUNG DER MODELLVORSCHLÄGE ZUR ERKLÄRUNG DER PHOTOCHEMIE IM ANREGUNGSBEREICH $\lambda = 382 - 308 \text{ nm}$

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann ein Mechanismus für die Photochemie mit Quantenausbeuten $\Phi_{\text{PC}} > 1$ nicht auf experimentellen Ergebnissen begründet werden. Ebenso wenig ist eine Aussage über den reaktiven Ausgangszustand dieser Reaktion möglich, die bei einer Überschußenergie im S_1 -Zustand von $E_{\text{exc}}(S_1) \geq 2950 \text{ cm}^{-1}$ und im T_1 -Zustand bei einer mittleren Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) > 3000 \text{ cm}^{-1}$ wirksam wird. Die beiden folgenden Modellansätze für die Photochemie von $\lambda = 382 - 308 \text{ nm}$ unterscheiden sich daher im Ausgangszustand der Reaktion, die bei $\lambda < 343.5 \text{ nm}$ zu Photochemiequantenausbeuten > 1 führt. Ausgangszustand dieser Reaktion ist in Modell IIa der schwingungsangeregte S_0 -Zustand. In Modell IIb werden die elektronisch angeregten S_1 - und T_1 -Zustände als Ausgangszustände diskutiert. Bei einer Anregung mit $\lambda = 382 - 343.5 \text{ nm}$ wird der Reaktionsmechanismus als unimolekular konzertiert mit dem schwingungsangeregten Grundzustand S_0 als reaktiven Zustand angesehen (siehe Abschnitt D.2.2.). Für die Anregung in das O-O-Niveau des S_1 von Propinal und Propinal α -D bei 382.2 nm bzw. 381.5 nm gilt der Parametersatz der Zerfallskonstanten für die S_1 - und T_1 -Zustände sowie die photochemische Zersetzung im S_0 -Zustand (siehe Abb.D7 und Abb.D8).

D.5.1. MODELL IIA. PHOTOCHEMIE IM ANREGUNGSBEREICH
382 - 308 NM MIT EINER PHOTOCHEMISCHEN REAKTION
BEI $\lambda < 343,5$ NM AUS DEM GRUNDZUSTAND S_0 .

Aus der IR-Energieabhängigkeit der Photochemie bei Triplettaufheizung kann eine Energiebarriere für den unbekannten Reaktionsmechanismus, der zu Quantenausbeuten $\Phi_{PC} > 1$ führt, abgeleitet werden. Da diese Reaktion bei einer mittleren Überschußenergie im Triplet von $E_{exc} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ wirksam wird, läßt sich eine Energiebarriere bei einer Energie von $E_{tot} \approx 24127 \text{ cm}^{-1} + 3000 \text{ cm}^{-1} = 27100 \text{ cm}^{-1}$ im S_0 abschätzen. Abb.C22 zeigt ein Ansteigen der Photochemie mit wachsender Überschußenergie im Tripletzustand. Das konstante Energieverhalten der UV-Photochemiequantenausbeuten aus Abb.C21 innerhalb eines Anregungsbereiches $\lambda = 382 - 343.5 \text{ nm}$ wird mit einer dominanten Badequilibriumierung der Tripletmoleküle auf 295 K erklärt. Eine weitere Voraussetzung ist eine Konstanz der Tripletpopulation $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ innerhalb dieses Anregungsbereiches, die experimentell nachgewiesen wurde (siehe Tab.C7) Der Intersystem Crossing Prozeß stellt mit $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \approx 0.9 \pm 0.1$ den Hauptkanal der S_1 -Desaktivierung zumindest bis zu einer Anregung mit $\lambda \geq 343.5 \text{ nm}$ dar. Eine gesicherte Aussage über eine vollständige intermolekulare Relaxation im S_1 -Zustand vor der Desaktivierung über Intersystem Crossing, Fluoreszenz und eventuell Internal Conversion bei Anregung mit $\lambda \geq 343.5 \text{ nm}$ ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich. Der Zusammenbruch des Fluoreszenzanregungsspektrums von 600 mtorr Propinal schon bei geringen Überschußenergien im S_1 (60) $E_{exc}(S_1) < 1000 \text{ cm}^{-1}$ ist ein Indiz gegen eine Badequilibriumierung im S_1 vor der Emission. Wenn keine Badequilibriumierung eintritt und der Anteil von Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) nicht vernachlässigbar ist, sollte bereits bei einer Anregung mit $\lambda \leq 369 \text{ nm}$ eine leichte Zunahme der Photochemie festzustellen sein, da in diesem Fall

der Grundzustand S_0 bereits eine Energie von $E_{\text{tot}} \geq 27100 \text{ cm}^{-1}$ besitzen würde, und eine photochemische Reaktion mit Quantenausbeuten $\Phi > 1$ möglich wäre. Die Resultate aus Tab.C3 deuten eine geringfügig höhere Ausbeute von Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) bei Anregung mit $\lambda = 347.6 \text{ nm}$ verglichen mit einer Anregungswellenlänge $\lambda = 382 \text{ nm}$ an.

Bei Anregung mit $\lambda < 343.5 \text{ nm}$ wird der S_1 -Zustand mit Sicherheit nicht badequibriert, denn die Photochemie im Energiebereich II unterscheidet sich von den Ergebnissen bei Anregung mit $\lambda = 382 \text{ nm}$. Wenn die photochemische Zersetzung mit Quantenausbeuten $\Phi_{\text{PC}} \approx 1.7 - 2$ im schwingungsangeregten Grundzustand S_0 abläuft, ist keine Unterscheidung zwischen Internal Conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) und Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) als Zerfallsprozesse des S_1 -Zustands nach Anregung mit $\lambda < 343.5 \text{ nm}$ möglich. In diesem Energiebereich erfolgt zwar keine strahlende Desaktivierung des Triplets, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß dieser Zustand besetzt wird. Die Desaktivierung des Triplets durch Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_0$) kann bei einer Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(T_1) = 5000 - 8300 \text{ cm}^{-1}$ so schnell werden, daß eine Badequibrierung auf 295 K nicht mehr konkurrieren könnte (siehe Abschnitt D.2.4.).

D.5.2. MODELL IIb PHOTOCHEMIE IM ANREGUNGSBEREICH 382 - 308 NM, MIT EINER PHOTOCHEMISCHEN REAKTION BEI $\lambda < 343,5 \text{ nm}$ AUS DEN S_1 - UND T_1 -ZUSTÄNDEN

Der Ausgangspunkt dieses Modells ist eine photochemische Reaktion der Moleküle im S_1 - bzw. T_1 -Zustand bei einer Überschußenergie von $E_{\text{exc}}(S_1, T_1) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$. Mögliche Beispiele für eine derartige Reaktion sind die Bildung eines Excimers zwischen S_1 - oder T_1 -Molekülen und nichtangeregten Molekülen,

aber auch eine Isomerisierung der S_1 - und T_1 -Moleküle oberhalb dieser Energiebarriere mit nachfolgender Bildung eines Excimers.

Die photochemische Reaktion im S_1 -Zustand (mit der Rate $k_{PC}(S_1)$) müßte schneller verlaufen als die Selbstlöschrates $k_{SQ}(S_1)$ des S_1 -Zerfalls.

$$k_{PC}(S_1) > k_{SQ}(S_1) = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (D54)$$

Aufgrund der ähnlichen Geometrien der S_1 - und T_1 -Zustände und ähnlicher Schwingungsenergien sollte die Photochemie in beiden Zuständen mit einer vergleichbaren Rate erfolgen.

$$k_{PC}(T_1) \approx k_{PC}(S_1) \quad (D55)$$

Für die eventuelle photochemische Zersetzung des Triplets gilt oberhalb einer mittleren Überschußenergie von $E_{exc}(T_1) = 3000 \text{ cm}^{-1}$:

$$k_{PC}(T_1) > k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) > 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (D56)$$

Wenn die S_1 -Moleküle vor dem Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) keine intermolekulare Energieabgabe erfahren, ist die Badequilibrierungsrate $k_{VV}(T_1) > 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (D41) ($= 1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei dem niedrigsten Druck dieser Experimente von 0.25 torr) eine obere Grenze für $k_{PC}(T_1)$, da im Triplettzustand nach Anregung im Energiebereich I mit einer maximalen Überschußenergie von $E_{exc}(T_1) \leq 5000 \text{ cm}^{-1}$ die Badequilibrierung dominiert (siehe Abschnitt D.2.3.4.).

$$1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} > k_{PC}(T_1) > 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (D57)$$

Die Beziehung (D57) steht damit im Gegensatz zu (D55) und (D54). Als hypothetischer Ausweg könnte in Erwägung gezogen werden, daß die S_1 -Moleküle nach Anregung im Energiebereich I (mit einer maximalen Überschußenergie $E_{exc}(S_1) \leq 3000 \text{ cm}^{-1}$) durch Stöße zwar Schwingungsenergie abgeben aber nicht vollständig badequibriert werden, so daß die Triplettmoleküle mit einer Überschußenergie von $E_{exc}(T_1) < 3000 \text{ cm}^{-1}$ gebildet werden.

Aus Mangel an weiteren Zerfallsdaten photophysikalischer und photochemischer Art erscheint daher das Modell IIa mit einer Reaktion im schwingungsangeregten Grundzustand S_0 derzeit am wahrscheinlichsten.

E. ANHANG

E.1. WÄRMELEITFÄHIGKEIT IN GASEN

Ein einfacher Ansatz für die pro Zeiteinheit übertragene Energie P durch Wärmeleitung ist (103):

$$P = \lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (E1)$$

mit λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient. Es gilt: $\lambda \propto \sqrt{T}$, A = Fläche, über der das Temperaturgefälle $\Delta T/\Delta x$ aufrechterhalten wird.

Die Temperaturen bei einem Propinaldruck von 0.7 torr betragen:

$$\Phi_{IR} = 0.37 \text{ J/cm}^2 \rightarrow T_{VV} = 600 \text{ K}, T_{VRT} = 480 \text{ K}$$

$$\Phi_{IR} = 1.5 \text{ J/cm}^2 \rightarrow T_{VV} = 1200 \text{ K}, T_{VRT} = 910 \text{ K}$$

Der Wärmeaustausch zwischen der IR-bestrahlten Zone und der unbestrahlten Zone findet an der Oberfläche A der als Zylinder betrachteten bestrahlten Zone statt. Da nach der VV-Equilibration noch keine Expansion stattgefunden hat, gilt:

$$\frac{A(T_{VV})}{A(295 \text{ K})} = 1 \quad (E2)$$

Nach der VRT-Relaxation gilt:

$$\frac{A(910 \text{ K})}{A(480 \text{ K})} = 1.38 \quad (E3)$$

Bei (E3) ist die IR-bestrahlte Zone als isobar expandierender Zylinder konstanter Länge angenommen.

Da die Wärmeleitung sich bei $\phi_{IR} = 0.37 \text{ J/cm}^2$ erst nach ca. 1 ms auf die Zerfallsrate $k_m(T_{VRT}) = 1.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ auswirkt (siehe Abb.C17), wird bei einem Verhältnis der Wärmeleitungen

$$\frac{P(910 \text{ K})}{P(480 \text{ K})} = 6.3 \quad (E4)$$

die Triplettzerfallsrate $k_m = 4.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ mit einer Lebenszeit der Moleküle von $\tau = 2 \text{ } \mu\text{s}$ bei einer Schwingungstemperatur von 910 K (siehe Abb.D2) nicht durch die Wärmeleitung beeinflusst sein.

E.2. RECHNUNG FÜR PROPINAL

E.2.1. TRIPLETTZERFALL

$$k_m = k_o + k_{SQ} \cdot p = 3.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} + 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$k_p = 710 \text{ s}^{-1} \rightarrow k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) = 2.39 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} + 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$p = 0.58 \text{ torr} \rightarrow \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) = k_{ISC}/k_m = 0.81$$

Triplettzerfall mit Biacetylzusatz (20 mtorr)

$$k_m = k_o + k_{SQ} \cdot p_{Prop} + k_{ET} \cdot p_{Biac}$$

$$\text{mit } k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \rightarrow k_m = 3.78 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\rightarrow \frac{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \text{ mit Biacetyl}}{\text{ohne Biacetyl}} = 0.101$$

E.2.2. PHOTOCHEMIE

Propionaldruck: 0.58 torr $\rightarrow \phi_{CO} = 0.61$ ohne Biacetyl

$\phi_{CO} = 0.15$ mit Biacetyl

$$\phi_{PC} = K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$$

$$\begin{aligned} \phi_{PC}^{Biac} &= K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \cdot 0.101 \\ &= 0.15 \end{aligned}$$

$$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + \phi_f + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1 \quad \phi_f = 6.2 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 0.86$$

$$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = 0.13$$

$$K = k_{PC} / (k_{PC} + k_{VV} \cdot p) = 0.74 \rightarrow k_{PC} / k_{VV} = 1.65 \text{ (torr)}$$

E.2.3. RATEN BEI 580 MTORR

Singlett- S_1 -Zerfall:

$$\begin{aligned} k_m &= k_o + k_{SQ} \cdot p = 8.15 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} + 2.08 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p \\ &= 1.29 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0.58 \text{ torr} \end{aligned}$$

$$k_{IC} = \phi_{IC} \cdot k_m \rightarrow k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = 1.68 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} / \phi_{IC} = 0.13$$

$$k_{ISC} = \phi_{ISC} \cdot k_m \rightarrow k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1.11 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} / \phi_{ISC} = 0.86$$

E.2.4. ALLGEMEINE RATEN

Annahme: $\phi_{ISC}^0(S_1 \rightarrow T_1) = 0$ bei $p = 0$

$$\rightarrow \phi_{IC}^0(S_1 \rightarrow S_0) = 1 - \phi_f = 0.90$$

$$\rightarrow k_{IC}^0(S_1 \rightarrow S_0) = \phi_{IC}^0 \cdot k_o = 7.34 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\rightarrow k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1.91 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = 7.34 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} + 1.63 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

E.2.5. SIMULATION VON QUANTENAUSBEUTEN ϕ_{PC}^{calc}

p (torr)	0	0.25	0.50	0.70	1.0
$\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$	0	0.79	0.85	0.87	0.88
$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$	0.90	0.19	0.14	0.12	0.11
$\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$	0.77	0.79	0.81	0.82	0.835
$\phi_{S_0}^*$	0.90	0.81	0.83	0.83	0.845
K	1	0.87	0.77	0.70	0.62
ϕ_{PC}^{calc}	0.90	0.70	0.63	0.58	0.53

$$\phi_{S_0}^* = \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$$

E.3. RECHNUNG FÜR PROPINAL α -D

E.3.1. TRIPLETTZERFALL

$$k_m = k_o + k_{SQ} \cdot p = 1.7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} + 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$k_p = 710 \text{ s}^{-1} \rightarrow k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_o) = 990 \text{ s}^{-1} + 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$p = 0.5 \text{ torr} \rightarrow \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_o) = k_{ISC}/k_m = 0.69$$

Tripletzerfall mit Biacetyl (20 mtorr)

$$k_m = k_o + k_{SQ} \cdot p_{\text{Prop}} + k_{ET} \cdot p_{\text{Biac}}$$

$$\text{mit } k_{ET} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \rightarrow k_m = 3.52 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\rightarrow \frac{\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_o) \text{ mit Biacetyl}}{\text{ohne Biacetyl}} = 6.54 \cdot 10^{-2}$$

E.3.2. PHOTOCHEMIE

$$\text{Propinal } \alpha\text{-D-Druck: } 0.5 \text{ torr} \rightarrow \phi_{CO} = 0.53 \quad \text{ohne Biacetyl}$$

$$\phi_{CO} = 0.064 \quad \text{mit Biacetyl}$$

$$\phi_{PC} = K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_o) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_o) = 0.53$$

$$\begin{aligned} \phi_{PC}^{\text{Biac}} &= K \cdot \phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_o) + K \cdot \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \cdot \phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_o) \cdot 6.54 \cdot 10^{-2} \\ &= 0.064 \end{aligned}$$

$$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_o) + \phi_f + \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1 \quad \phi_f = 6.73 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow \phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 0.95$$

$$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_o) = 0.04$$

$$K = 0.76 \rightarrow k_{PC}/k_{VV} = 1.58 \text{ (torr)}$$

E.3.3. RATEN BEI 500 MTORR

Singlett- S_1 -Zerfall:

$$\begin{aligned} k_m &= k_o + k_{SQ} \cdot p = 9.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} + 2.36 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p \\ &= 1.19 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$k_{IC} = \phi_{IC} \cdot k_m \rightarrow k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = 4.76 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{ISC} = \phi_{ISC} \cdot k_m \rightarrow k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 1.13 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

E.3.4, ALLGEMEINE RATEN

Annahme: $\phi_{ISC}^0(S_1 \rightarrow T_1) = 0$ bei $p = 0$

$$\rightarrow \phi_{IC}^0(S_1 \rightarrow S_0) = 1 - \phi_f = 0.12$$

$$\rightarrow k_{IC}^0(S_1 \rightarrow S_0) = \phi_{IC}^0 \cdot k_o = 1.09 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\rightarrow k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) = 2.26 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

$$k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0) = 1.09 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} + 9.30 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \cdot p$$

E.3.5, SIMULATION VON QUANTENAUSBEUTEN ϕ_{PC}^{calc}

p (torr)	0	0.25	0.50	0.70	1.0
$\phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$	0	0.94	0.95	0.95	0.95
$\phi_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$	0.12	0.0041	0.004	0.004	0.004
$\phi_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$	0.58	0.65	0.69	0.72	0.76
$\phi_{S_0}^*$	0.12	0.65	0.70	0.72	0.76
K	1	0.86	0.76	0.69	0.61
ϕ_{PC}^{calc}	0.12	0.56	0.53	0.50	0.46

F. DANK

Diese Arbeit wurde an der Fakultät Chemie der Universität Konstanz und später am Institut für Physikalische Chemie der Universität Zürich in der Arbeitsgruppe von Prof. J.R. Huber durchgeführt.

Ich danke ihm für die Unterstützung und Förderung.

Mein weiterer Dank gilt ferner allen, die meine Arbeit in Konstanz und Zürich unterstützt haben:

Dr. Peter Russegger, Dr. U. Brühlmann, Dr. Mary Mahaney, Rainer Schöttgen, Eva Stich, Friedrich Mandel, Georg Geiger, Herbert Bitto, Ueli Zürcher und René Müller, sowie Andrea Brugger, Marianne Hofmann, Rodolfo Barreca, Rolf Pfister und Peter Rutz.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Herbert Stafast, unter dessen leitender Mitarbeit die Ergebnisse zur Kinetik des Triplettzerfalls bei Störung durch einen IR-Laserpuls entstanden sind. Die Erkenntnisse und Einblicke während dieses Projekts haben mir in der Folgezeit viel geholfen.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Schweizerischen Nationalfonds finanziell gefördert.

G. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) F.K. Freed in " Topics in Applied Physics "
Ed. F.K. Fong, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York (1976)
- (2) P. Avouris, W.M. Gelbart, M.A. El-Sayed
Chem. Rev. 77 (1977) 793
- (3) P.J. Robinson, K.A. Holbrook " Unimolecular Reactions "
Wiley, New York (1972)
- (4) J.P. Maier, A. Seilmeier, A. Laubereau, W. Kaiser
Chem. Phys. Lett. 46 (1977) 527
- (5) R. van der Werf, D. Zevenhuijzen, J. Kommandeur
Chem. Phys. Lett. 27 (1974) 325
- (6) R. van der Werf, J. Kommandeur
Chem. Phys. Lett. 16 (1976) 125
- (7) A.Z. Moss, J.T. Yardley J. Chem. Phys. 61 (1974) 2883
- (8) G.M. McClelland, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 58 (1973) 4368
- (9) J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick, J.D. McDonald
Chem. Phys. Lett. 61 (1979) 195
- (10) R.V. Ambartzumyan, V.S. Letokhov in " Chemical and
Biochemical Applications of Lasers " Vol III,
Ed. C.B. Moore, Academic Press, New York (1977)
- (11) N. Bloembergen, C.D. Cantrell, D.M. Larsen in
" Tunable Lasers and Applications " Ed. H. Mooradian
T. Jaeger, P. Stokseth, Springer Verlag, Berlin-
Heidelberg-New York (1977)
- (12) C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm
J. Chem. Phys. 48 (1968) 1798
- (13) R.V. Ambartzumyan, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov, N.V.
Chekalin JETP Lett. 20 (1974) 273
- (14) J.L. Lyman, R.V. Jensen, J. Rink, C.P. Robinson,
S.D. Rockwood Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 87

- (15a) J. Haeger, W. Krieger, T. Rüegg, H. Walther
J. Chem. Phys. 72 (1980) 4286
- (15b) J. Haeger, W. Krieger, T. Rüegg, H. Walther
J. Chem. Phys. 70 (1979) 2859
- (16) T.F. Deutsch, S.R.J. Brueck
Chem. Phys. Lett. 54 (1978) 258
- (17) G. Koren, I. Lewis, U.P. Oppenheim
Opt. Commun. 32 (1980) 257
- (18a) Aa. Sudbø, P.A. Schulz, E.R. Grant, Y.R. Shen,
Y.T. Lee J. Chem. Phys. 70 (1979) 912
- (18b) R.B. Hall, A. Kaldor
J. Chem. Phys. 70 (1979) 4027
- (19) Z. Karny, A. Gupta, R.N. Zare, S.T. Lin, J. Nieman,
A.M. Ronn Chem. Phys. 37 (1979) 15
- (20a) A. Nitzan, J. Jortner Chem. Phys. Lett. 60 (1978) 1
- (20b) A. Nitzan, J. Jortner J. Chem. Phys. 71 (1979) 3524
- (21) I. Burak, T.J. Quelly, J.I. Steinfeld
J. Chem. Phys. 70 (1979) 334
- (22) J.Y. Tsao, N. Bloembergen, I. Burak
J. Chem. Phys. 75 (1981) 1
- (23) J.Y. Tsao, J.G. Black, E. Yablonovitch, I. Burak
J. Chem. Phys. 73 (1980) 2076
- (24) E.K.C. Lee, R.S. Lewis
"Advances in Photochemistry" 12 (1980) 1
- (25) W.M. Gelbart, M.L. Elert, D.F. Heller
Chem. Rev. 80 (1980) 403
- (26) R.D. McQuigg, J.G. Calvert J. Am. Chem. Soc.
91 (1969) 1590
- (27) R. Walsh, S.W. Benson J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4570
- (28) E.S. Yeung, C.B. Moore J. Chem. Phys. 58 (1973) 3988
- (29) R.G. Miller, E.K.C. Lee
Chem. Phys. Lett. 27 (1974) 475
- (30) P.L. Houston, C.B. Moore J. Chem. Phys. 65 (1976) 757
- (31) A.C. Luntz, V.T. Maxson
Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 553
- (32) J.R. Sodeau, E.K.C. Lee
Chem. Phys. Lett. 57 (1978) 71

- (33) R.G. Miller, E.K.C. Lee
J. Chem. Phys. 68 (1978) 4448
- (34) R.G. Miller, E.K.C. Lee
Chem. Phys. Lett. 41 (1976) 52
- (35) J.A. Howe, J.H. Goldstein
J. Chem. Phys. 23 (1955) 1223
- (36) C.C. Costain, J.R. Morton
J. Chem. Phys. 31 (1959) 389
- (37a) M. Takami J. Mol. Spectry 80 (1980) 301
- (37b) G. Winnewisser J. Mol. Spectry 46 (1973) 16
- (38) J.C.D. Brand, W.H. Chan, D.S. Liu, J.H. Callomon,
J.K.G. Watson J. Mol. Spectry 50 (1974) 304
- (39) M. Takami, K. Shimoda
J. Mol. Spectry 59 (1976) 35
- (40) M. Takami, M. Suzuki
J. Mol. Spectry 73 (1978) 144
- (41) M. Takami, M. Suzuki
J. Chem. Phys. 72 (1980) 4089
- (42) H. Jones J. Mol. Spectry 81 (1980) 21
- (43) G.W. King, D. Moule Spectrochim. Acta 17 (1961) 286
- (44) J.C.D. Brand, J.K.G. Watson
Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 1582
- (45) J.K.G. Watson Thesis, Universität Glasgow (1962)
- (46) J.A. Howe, J.H. Goldstein
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4846
- (47) J.C.D. Brand, J.H. Callomon, J.K.G. Watson
Can. J. Phys. 39 (1961) 1508
- (48) J.C.D. Brand J. Chem. Soc. 858 (1956)
- (49) G.W. Robinson Can. J. Phys. 34 (1956) 699
- (50) G.W. Robinson, V.E. Di Giorgio
Can. J. Chem. 36 (1958) 31
- (51) G.W. King, D. Moule J. Mol. Spectry 20 (1966) 331
- (52) C.T. Lin, D. Moule J. Mol. Spectry 37 (1971) 280

- (53) C.T. Lin, D. Moule J. Mol. Spectry 38 (1971) 136
- (54) C.A. Thayer, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 57 (1972) 3992
- (55) L.G. Anderson, C.S. Parmenter, H.M. Poland, J.D. Rau
Chem. Phys. Lett. 8 (1971) 232
- (56) L.G. Anderson, C.S. Parmenter, H.M. Poland
Chem. Phys. 1 (1973) 401
- (57) R.A. Beyer, W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. 62 (1975) 4024
- (58) C.A. Thayer, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 61 (1974) 2487
- (59) C.A. Thayer, A.V. Pocius, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 62 (1975) 3712
- (60a) D. Kumar, J.R. Huber
Chem. Phys. Lett. 38 (1976) 537
- (60b) J.R. Huber, D. Kumar
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (1977) 216
- (61) D. Kumar Dissertation Universität Konstanz (1977)
- (62) D.R. Williams J. Chem. Phys. 55 (1971) 4578
- (63) M.L. Lesiecki, G.R. Smith, J.A. Stewart,
W.A. Guillory Chem. Phys. 46 (1980) 321
- (64) D.M. Brenner, K. Brezinsky
Chem. Phys. Lett. 67 (1979) 36
- (65) D.M. Brenner, K. Brezinsky, P.M. Curtis
Chem. Phys. Lett. 72 (1980) 202
- (66) D.M. Brenner J. Chem. Phys. 74 (1981) 494
- (67) U. Brühlmann, P. Russegger, J.R. Huber
Chem. Phys. Lett. 75 (1980) 179
- (68) H. Stafast, J. Opitz, U. Brühlmann, J.R. Huber
J. Mol. Struct. 60 (1980) 197
- (69) H. Stafast, J. Opitz, J.R. Huber
Chem. Phys. 56 (1981) 63
- (70) P. Russegger, J.R. Huber
Chem. Phys. 61 (1981) 205

- (71) U. Brühlmann, P. Russegger, J.R. Huber
Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 479
- (72) J.C. Sauer "Org. Syntheses" 4 (1963) 813
- (73) O. Serafimov, H.J. Haink, J.R. Huber
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80 (1976) 536
- (74) J.C.D. Brand, J.H. Callomon, J.K.G. Watson
Disc. Faraday Soc. 35 (1963) 175
- (75) P. Klaboe, G. Kremer
Spectrochim. Acta 33A (1977) 947
- (76) O.P. Judd J. Chem. Phys. 71 (1979) 4515
- (77) H. Schröder, H.J. Neusser, E.W. Schlag
Chem. Phys. Lett. 54 (1978) 4
- (78) R. Brdicka "Grundlagen der Physikalischen Chemie"
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1972)
- (79) Y. Hirata, E.C. Lim J. Chem. Phys. 71 (1980) 167
- (80) Y. Hirata, E.C. Lim J. Chem. Phys. 72 (1980) 5505
- (81a) S. Fischer Chem. Phys. Lett. 4 (1969) 333
- (81b) S. Fischer, E.W. Schlag
Chem. Phys. Lett. 4 (1969) 393
- (82) E.W. Schlag, H. Weyssenhoff
J. Chem. Phys. 51 (1969) 2508
- (83) S.F. Fischer, A.L. Stanford, E.C. Lim
J. Chem. Phys. 61 (1974) 582
- (84) A.C. Albrecht J. Chem. Phys. 33 (1960) 156
- (85) Z.B. Alfassi, D.M. Golden
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 319
- (86) D.M. Golden, S.W. Benson Chem. Rev. 69 (1969) 125
- (87) R.K. Solly, S.W. Benson
J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 1592
- (88) J.R. Wyatt, F.E. Stafford
J. Phys. Chem. 76 (1972) 1913
- (89) Handbook of Chemistry and Physics 56 (1972) F 226
- (90) J.H.S. Green Quart. Rev. (London) 15 (1961) 125

- (91) G.F. Sheats, W.A. Noyes
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1421
- (92) A.L. McClellan "Tables of experimental Dipole Moments"
W.H. Freeman & Co., San Francisco (1963)
- (93) R.P. Lucchese, H.F. Schäfer
J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 298
- (94) J.G. Calvert, J.T. Pitts "Photochemistry"
Wiley, New York (1966) 780
- (95) L.M. Dorfman, Z.D. Sheldon
J. Chem. Phys. 17 (1949) 511
- (96) G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure"
Vol. II, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1945)
- (97) H. Ishikawa, W.A. Noyes
J. Chem. Phys. 37 (1962) 583
- (98) E. Hamer, J.R. Huber
Chem. Phys. Lett. 55 (1978) 543
- (99) J.G. Calvert, J.T. Pitts "Photochemistry"
Wiley, New York (1966) 422
- (100) U. Brühlmann, J.R. Huber
Helv. Chim. Acta 64 (1981) 2048
- (101) C.S. Parmenter, H.M. Poland
J. Chem. Phys. 51 (1969) 1551
- (102) G.M. McClelland, J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 58 (1973) 4368
- (103) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird
"Molecular Theory of Gases and Liquids"
Wiley, New York (1954)

Lebenslauf

Joachim Opitz geboren: 26.01.53
 in Brennet Kreis Säckingen

Eltern : Otto Opitz
 Marianne, geb. Krille

Schulbildung :

1960 - 1964	Volksschule in Radolfzell
1964 - 1972	Gymnasium Radolfzell
1972	Abitur
1972 - 1977	Studium der Chemie an der Universität Konstanz
1974	Diplom-Vorprüfung
1977	Diplom-Hauptprüfung
1977 - 1979	Beginn meiner Doktorarbeit an der Universität Konstanz bei Prof. Huber
1979 - 1981	Fortsetzung meiner Doktorarbeit an der Universität Zürich bei Prof. Huber

Während meines Studiums habe ich Vorlesungen und Übungen
bei folgenden Professoren und Dozenten besucht:

Arndt, Berke, Böger, Bömmel, Brickmann, Brintzinger, Brühl-
mann, Daltrozso, Depmeier, Engels, Felsche, Fischer, Florey,
Huber, Hutzenlaub, Jochims, Korn, Markl, Maetzke, Mengel,
Neubauer, Pette, Pfeleiderer, Rathmayer, Rokos, Schmidt,
Spalinger, Stark.

